

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

MODIFICATION CHIMIQUE D'UNE MEMBRANE ÉCHANGEUSE D'IONS
PAR LA FORMATION D'UN PONT SULFONAMIDE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
YANNICK ROUSSY-HUARD

FÉVRIER 2006

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le département de chimie et de biochimie pour son dynamisme et son professionnalisme. Il est important de remercier en premier lieu mon directeur de recherche M. Daniel Bélanger pour m'avoir donné la chance de travailler dans un environnement stimulant avec un encadrement attentif. Je tiens à souligner la place importante qu'il accorde à ses étudiants et la façon sympathique avec laquelle il agit.

Je remercie également Gwenaël Chamoulaud pour sa grande patience devant mon ignorance et pour tous ses conseils judicieux. Il a su me supporter et m'apporter une aide précieuse pour la réalisation de ce projet.

Je dois également souligner que ces deux années n'auraient pas été aussi plaisantes sans les blagues et les cris de Mathieu Toupin, sans les avertissements de Sophie Tan et sans les conseils de Wassim Ghodbane et mes nombreux autres collègues de laboratoire et amis.

Plusieurs résultats et manipulations n'auraient pas été possibles sans l'aide des techniciens de laboratoire que l'on oublie trop souvent de remercier. Je tiens également à remercier madame Huguette Dinel du Laboratoire d'Analyse Élémentaire de l'Université de Montréal, monsieur Raymond Mineau pour les analyses par microscopie à balayage électronique du Département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère de l'UQAM et Christophe Chabanier de l'INRS pour les analyses par spectroscopie du photoélectron-X.

Finalement, depuis le tout début de mes études universitaires, il y a une personne qui m'a toujours aidé, réconforté et aimé, Sophie. Je tiens à te remercier pour tout le temps que tu m'as consacré malgré tes exigeantes études à l'hôpital Notre-Dame. Je dédicace donc ce mémoire à Sophie que je remercie encore et encore pour sa présence réconfortante.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	x
RÉSUMÉ.....	xiii
CHAPITRE I	
THÉORIE.....	1
1.1 Généralités.....	1
1.2 Membrane de Nafion®.....	2
1.3 Piles à combustible.....	6
1.3.1 Historique des piles à combustible.....	6
1.3.2 Avantages et désavantages des piles à combustible.....	9
1.3.3 Classification des piles à combustible.....	10
1.3.4 Sécurité, stockage et production du méthanol.....	16
1.3.5 Pile à combustible au méthanol et ses applications.....	18
1.3.6 Oxydation du méthanol et principe de fonctionnement d'une DMFC	21
1.3.7 Problématique de la pile à combustible au méthanol.....	24
1.4 Techniques de séparation et électrodialyse.....	24
1.4.1 Historique et applications de l'électrodialyse.....	24
1.4.2 Principe de fonctionnement d'une électrodialyse.....	29
1.4.3 Problématique de l'électrodialyse.....	30
1.5 Objectifs du projet de recherche.....	31
CHAPITRE II	
MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	32
2.1 Les produits chimiques, les appareils d'analyse et les logiciels utilisés.....	32
2.2 Modification des membranes de Nafion®.....	35
2.2.1 Pré-traitement des membranes de Nafion®.....	35
2.2.2 Modification chimique des membranes de Nafion®.....	36
2.3 Caractérisation des membranes de Nafion®.....	38

2.3.1 Épaisseur.....	39
2.3.2 Microscopie électronique à balayage.....	39
2.3.3 Analyse élémentaire.....	41
2.3.4 Hydratation.....	41
2.3.5 Capacité d'échange ionique.....	42
2.3.5.1 Titrage.....	42
2.3.5.2 Absorption atomique à flamme.....	43
2.3.5.3 Titrage de retour des ions chlorures en solutions acides.....	44
2.3.6 Analyse thermogravimétrique.....	45
2.3.7 Spectroscopie du photoélectron-X.....	45
2.3.8 FTIR-ATR.....	46
2.3.9 Conductivité ionique.....	47
2.4 Évaluation du taux de fuite en Zn^{2+}	49
2.4.1 Électrodialyse.....	49
2.4.2 Analyse du Zn^{2+} par absorption atomique à flamme.....	50
2.5 Évaluation du taux de fuite en méthanol.....	51
2.5.1 Analyse du méthanol par VC.....	51
2.5.2 Taux de fuite en méthanol et facteur de performance.....	53
CHAPITRE III	
RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	55
3.1 Modification chimique des membranes de Nafion [®]	55
3.2 Épaisseur.....	57
3.3 Microscopie électronique à balayage.....	59
3.4 Taux d'hydratation.....	65
3.5 Analyse thermogravimétrique.....	69
3.6 FTIR-ATR.....	73
3.7 Spectroscopie du photoélectron-X (XPS) et analyse élémentaire.....	76
3.8 Capacité d'échange ionique des membranes de Nafion [®]	88
3.9 Conductivité ionique des membranes de Nafion [®]	95
3.10 Taux de fuite en méthanol des membranes de Nafion [®]	104
3.10.1 Mesure du taux de fuite en méthanol.....	104

3.10.2 Modification chimique avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans le toluène.....	108
3.10.3 Modification chimique avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans différents solvants.....	112
3.10.4 Modification avec l'acide sulfanilique.....	114
3.10.5 Modification avec l'isoamylamine.....	116
3.10.6 Modification chimique du Nafion®-Na ⁺ et Nafion®-Et ₄ N ⁺	117
3.11 Taux de fuite en Zn ²⁺ : électrodialyses.....	118
CHAPITRE IV	
CONCLUSION.....	127
BIBLIOGRAPHIE.....	130
ANNEXE.....	134

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Structure chimique du Nafion® et la séparation de phases : le squelette organique fluoré, les chaînes latérales et le milieu aqueux.....	3
Figure 1.2	Modèle des « clusters ».....	5
Figure 1.3	(a) Modèle des sphères dures de Cooper et al., (b) Modèle des noyaux-coquilles de Mackinght et al.....	5
Figure 1.4	Évolution et prévisions de l'utilisation des différentes sources d'énergie entre 1850 et 2100.....	7
Figure 1.5	Pile à combustible PC-25 de 200 kW commercialisée par ONSI, UTC	8
Figure 1.7	Principe de fonctionnement d'une pile à combustible au méthanol	18
Figure 1.7	Schéma simplifié d'une cellule d'électrodialyse.....	27
Figure 1.8	Structure de la membrane Neosepta CMX®.....	29
Figure 1.9	Problématique de l'électrodialyse.....	30
Figure 2.1	Montage utilisé pour la modification chimique des membranes de Nafion®.....	36
Figure 2.2	Micromètre digital modèle 156-101 de Mitutoyo Corporation.....	39
Figure 2.3	Microscope électronique à balayage (a) Hitachi S-2300 et (b) Hitachi S-4300E/N.....	40
Figure 2.4	Titrateur électronique Metrohm 785 DMP Titrino et l'agitateur magnétique Metrohm 728.....	43
Figure 2.5	Schéma du montage utilisé pour effectuer la mesure des conductivités ioniques des membranes de Nafion®.....	47
Figure 2.6	Cellule de téflon à deux compartiments utilisée pour les électrodialyses.....	49
Figure 2.7	Schéma du montage utilisé pour la voltampérométrie cyclique et la détermination du taux de fuite en méthanol.....	51
Figure 3.1	Membrane de Nafion® modifiée.....	56

- Figure 3.2 Images par microscopie électronique à balayage (a) Coupe transversale après trempage dans l'azote liquide du Nafion® non-modifié (100X), (b) Coupe transversale après trempage dans l'azote liquide du Nafion® modifié selon les conditions : 15 min chlorosulfonation 20 % v/v suivie d'une amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 24 h dans toluène (100X), (c) 1 h chlorosulfonation et (d) 3 h chlorosulfonation.... 61
- Figure 3.3 Images par microscopie électronique à balayage (a) Surface du Nafion® non-modifié (400X), (b) Surface du Nafion® non-modifié (4000X), (c) Surface du Nafion® modifié chimiquement selon les conditions suivantes : 24 h chlorosulfonation 20 % v/v suivie d'une amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 24 h dans le toluène (400X), (d) mêmes conditions (4000X)..... 62
- Figure 3.4 Images par microscopie électronique à balayage (a) Coupe transversale après trempage dans l'azote liquide du Nafion® non-modifié (100X), (b) Coupe transversale après trempage dans l'azote liquide du Nafion® modifié chimiquement selon les conditions suivantes : 24 h chlorosulfonation 20 % v/v suivie d'une amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 24 h dans le toluène (100X), (c) mêmes conditions (200X) (d) Coupe transversale effectuée avec ciseau, mêmes conditions (200X)..... 63
- Figure 3.5 Images par microscopie électronique à balayage (a) Nafion® modifié chimiquement dans le DMF selon les conditions suivantes : 3 h chlorosulfonation 20 % v/v suivie d'une amination avec 10 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 18 h (4000X), (b) mêmes conditions, dans le toluène (4000X), (c) mêmes conditions, dans l'ACN (4000X). Dans les encadrés : Coupe transversale après trempage dans l'azote liquide des membranes..... 64
- Figure 3.6 (a) Analyse thermogravimétrique (ATG) du Nafion® non-modifié avant et après conditionnement dans le toluène, (b) Analyse thermogravimétrique différentielle (ATGD)..... 70
- Figure 3.7 (a) Analyse thermogravimétrique (ATG) du Nafion® modifié chimiquement selon des temps de chlorosulfonation de 1 et de 24 h et d'une amination de 24 h avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans le toluène, (b) Analyse thermogravimétrique différentielle (ATGD)..... 71

Figure 3.8	Spectre FTIR-ATR du Nafion [®] non-modifié.....	73
Figure 3.9	Spectre FTIR-ATR du Nafion [®] modifié chimiquement selon les conditions suivantes : 24 h chlorosulfonation 20% v/v suivie d'une amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 24 h dans le toluène.....	75
Figure 3.10	Parcours du faisceau incident lors de l'analyse de surface FTIR-ATR.....	76
Figure 3.11	Spectre XPS en survol du Nafion [®] non-modifié et ses spectres haute résolution C 1s, F 1s, O 1s et S 2p.....	77
Figure 3.12	Spectres XPS haute résolution du carbone pour les membranes de Nafion [®] modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine selon les conditions de modification du tableau 3.2.....	79
Figure 3.13	Spectres XPS haute résolution de l'azote pour les membranes de Nafion [®] modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine selon les conditions de modification du tableau 3.2.....	80
Figure 3.14	Spectres XPS haute résolution du soufre et du chlore pour les membranes de Nafion [®] modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine selon les conditions de modification du tableau 3.2. Gauche : chlorosulfonation 1 heure, Droite : chlorosulfonation 24 heures.....	81
Figure 3.15	Spectres XPS haute résolution du Nafion [®] modifié selon les conditions suivantes : 15 minutes de chlorosulfonation suivie d'une amination de 24 heures avec l'acide sulfanilique (dans DMSO).....	85
Figure 3.16	Conductivité ionique de membranes de Nafion [®] modifiées chimiquement en fonction du temps de chlorosulfonation.....	99
Figure 3.17	Variation du logarithme de la conductivité ionique en fonction de la capacité d'échange ionique correspondante.....	100
Figure 3.18	Voltampérogramme cyclique à 50 mV/s en présence de 0,5 M de méthanol dans 0,5 M H ₂ SO ₄ sur une électrode de platine	104
Figure 3.19	Variation du courant d'oxydation en fonction de la concentration du méthanol pour le pic situé à 0,6 V vs Ag/AgCl, (b) Courbe d'étalonnage utilisée pour le pic d'oxydation du méthanol situé à 0,6 V vs Ag/AgCl.....	105

Figure 3.20	Variation du taux de fuite en méthanol des membranes de Nafion [®] modifiées chimiquement selon les conditions suivantes : différents temps de chlorosulfonation avec 20 % v/v chlorure de thionyle suivie d'une amination avec la N,N-diméthyléthylènediamine (20 % v/v dans le toluène) ou l'acide sulfanilique (20 % v/v dans le toluène) (rouge) pendant 24 h	109
Figure 3.21	Variation du taux de fuite en méthanol en fonction de λ (mmol H ₂ O / mmol SO ₃ ⁻).....	111
Figure 3.22	Profil caractéristique de la différence de potentiel de la cellule en fonction du temps d'électrodialyse en milieu acide pour une membrane modifiée dans l'acétonitrile (chlorosulfonation de 9 h et amination de 24 h avec la N,N-diméthyléthylènediamine).....	119
Figure 3.23	Variation du taux de fuite en Zn ²⁺ et de la différence de potentiel d'électrodialyse en fonction du temps de chlorosulfonation.....	119
Figure 3.23	Variation de la différence de potentiel d'électrodialyse et du taux de fuite en Zn ²⁺ pour différents solvants utilisés pour la modification.....	121
Figure 3.25	Variation du taux de fuite en Zn ²⁺ en fonction de la capacité d'échange ionique.....	123
Figure 3.26	Variation du taux de fuite en Zn ²⁺ en fonction du nombre de moles d'eau par mole de groupements sulfonates (λ).....	124

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Récapitulatif des propriétés des différents types de piles à combustible.....	11
Tableau 1.2	Récapitulatif des propriétés des PEMFCs et DMFCs.....	12
Tableau 1.3	Propriétés générales du méthanol.....	17
Tableau 1.4	Caractéristiques des processus de séparation utilisant une membrane.....	26
Tableau 1.5	Applications de l'électrodialyse.....	28
Tableau 1.5	Rejets mensuels maximaux permis en mg/l pour les industries minières au Canada en 2002.....	28
Tableau 2.1	Liste des produits utilisés.....	33
Tableau 2.2	Liste des appareils utilisés.....	34
Tableau 2.3	Liste des logiciels utilisés.....	34
Tableau 3.1	Épaisseur des membranes de Nafion [®] non-modifiées et conditionnées dans différents solvants.....	57
Tableau 3.2	Épaisseur des membranes de Nafion [®] selon différentes conditions de modification chimique.....	59
Tableau 3.3	Taux d'hydratation des membranes de Nafion [®] selon différentes conditions de modification chimique.....	67
Tableau 3.4	Épaisseur et taux d'hydratation de membranes de Nafion [®] modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine, l'isoamylamine ou l'acide sulfanilique.....	68
Tableau 3.5	Nombre d'onde et assignations des bandes d'absorption FTIR-ATR du Nafion [®] non-modifié.....	74
Tableau 3.6	Compositions chimiques déterminées par XPS et analyses élémentaires des membranes de Nafion [®] modifiées.....	82

Tableau 3.7	Comparatif des énergies de liaison du Nafion [®] non-modifié obtenues par XPS par 3 équipes de recherche différentes.....	84
Tableau 3.8	Compositions chimiques déterminées par XPS de membranes de Nafion [®] conditionnées dans différents sels et modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine.....	87
Tableau 3.9	Capacité d'échange ionique des membranes de Nafion [®] selon différentes conditions de modification chimique.....	89
Tableau 3.10	Contribution des groupements chargés positivement à la capacité d'échange ionique.....	90
Tableau 3.11	Capacité d'échange ionique des membranes de Nafion [®] modifiées avec différents agents d'amination.....	93
Tableau 3.12	Capacité d'échange ionique (CEI) de membranes de Nafion [®] chlorosulfonées.....	95
Tableau 3.13	Conductivité ioniques de membranes de Nafion [®] selon différentes conditions de modification chimique.....	98
Tableau 3.14	Conductivité ioniques de membranes de Nafion [®] modifiées avec différents agents d'amination.....	99
Tableau 3.15	Taux de fuite en méthanol de membranes de Nafion [®] selon différentes conditions de modification chimique.....	106
Tableau 3.16	Taux de fuite en méthanol de membranes de Nafion [®] modifiées avec différents agents d'amination.....	107
Tableau 3.17	Nombre de moles d'eau par mole de groupements sulfonates (λ) et facteur de performance de membranes de Nafion [®] modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine.....	110
Tableau 3.18	Nombre de moles d'eau par mole de groupements sulfonates (λ) et facteur de performance de membranes de Nafion [®] modifiées avec l'isoamylamine, acide sulfanilique et la N,N-diméthyléthylènediamine.....	115
Tableau 3.19	Taux de fuite en Zn ²⁺ de membranes de Nafion [®] selon différentes conditions de modification chimique pour les électrodialyses.....	120

Tableau 3.20	Taux de fuite en Zn^{2+} de membranes de Nafion [®] modifiées avec différents agents d'amination pour les électrodialyses.....	121
Tableau 3.21	Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des membranes de Nafion [®] selon différentes conditions de modification chimique.....	135
Tableau 3.22	Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques de membranes de Nafion [®] modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine, l'isoamylamine ou l'acide sulfanilique.....	136

RÉSUMÉ

Les industries chimiques sont aujourd'hui sujettes à des réglementations environnementales très strictes quant à leur production de déchets. La récupération des cations comme le Zn^{2+} en solution acide est une préoccupation actuelle. Il existe une multitude de techniques de séparation comme l'électrodialyse qui utilisent des membranes échangeuses de cations. Il est possible par modification chimique de la membrane d'augmenter sa sélectivité et de contribuer au blocage des cations bivalents métalliques.

Dans le domaine de l'énergie, les piles à combustible au méthanol direct (DMFCs) sont vouées à une utilisation considérable pour les appareils électroniques et pour le remplacement futur des moteurs à combustion interne conventionnels. Un facteur limitant pour leur commercialisation à grande échelle est la diffusion du méthanol du compartiment anodique au compartiment cathodique de la pile.

Ce projet comporte deux volets : i) la modification chimique par différentes amines de la membrane de Nafion® par la formation d'un pont sulfonamide via les groupements sulfonates de la membrane, et ii) la caractérisation de ces membranes concernant leurs propriétés susceptibles d'influencer leurs performances dans les deux contextes mentionnés ci-dessus.

Ces modifications chimiques sont effectuées afin d'augmenter les facteurs de performance et d'efficacité de la membrane pour les processus de séparation (électrodialyse) et de conversion d'énergie chimique en énergie électrique (DMFCs).

Les objectifs principaux sont d'améliorer la sélectivité de la membrane, de diminuer sa perméabilité au méthanol tout en conservant une conductivité ionique satisfaisante, d'étudier les propriétés physico-chimiques de ces membranes modifiées (épaisseur, hydratation, stabilité et capacité d'échange ionique) et de confirmer la formation d'un pont sulfonamide entre un groupement sulfonate et l'amine greffée.

Ce travail montre que les modifications chimiques avec l'acide sulfanilique permettent d'obtenir des taux de fuite en méthanol plus faibles d'un facteur de dix face au Nafion® non-modifié, tandis que la conductivité ionique diminue d'un facteur de 2. Cette membrane démontre un facteur de performance de 5.3 comparativement à un facteur de 1 pour le Nafion® non-modifié. L'analyse XPS confirme la formation d'un pont sulfonamide. Avec la N,N-diméthyléthylènediamine, le taux de fuite en méthanol diminue de façon plus importante, mais la conductivité ionique est insatisfaisante pour une future utilisation pour des piles à combustible.

En électrodialyse, seules les modifications chimiques de la membrane de Nafion[®] ayant été effectuées dans le toluène et utilisant la N,N-diméthyléthylènediamine présentent une augmentation de la sélectivité du transport des protons par rapport aux ions métalliques bivalents, Zn^{2+} . Cependant la résistance ionique de la membrane augmente également de façon importante ce qui se traduit par une différence de potentiel observée au cours de l'électrodialyse plus élevée. En effet, plus la résistance ionique de la membrane est élevée, plus le transport de charge (ou la conductivité) s'effectue difficilement.

Mots clés : Nafion[®], électrodialyse, pile à combustible au méthanol direct, membrane échangeuse de cations

CHAPITRE I

THÉORIE

1.1 Généralités

La pollution et le réchauffement climatique sont deux sujets de préoccupation importants dans les pays industrialisés. La chute des réserves mondiales de pétrole rend le climat économique international incertain [Kordesch et *al.*]. Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour minimiser ces problèmes. À cet effet, l'utilisation de systèmes électrochimiques comprenant des membranes échangeuses d'ions peuvent contribuer à réduire l'émission de CO₂ et le réchauffement climatique. Par exemple, une membrane échangeuse d'ions peut servir de composante essentielle d'une pile à combustible qui est une sérieuse candidate au remplacement des moteurs à combustion interne conventionnels [Larminie et *al.*].

La membrane de Nafion[®] est l'exemple par excellence d'une membrane échangeuse de cations. Cette membrane, aussi appelée électrolyte polymère, est couramment utilisée pour la récupération d'ions métalliques dans l'eau, l'électrolyse de l'eau et de solutions de chlorure de sodium ainsi que dans les batteries de par sa bonne sélectivité ionique, sa stabilité chimique et son excellente conductivité ionique [Heitner-Wirguin]. La problématique majeure liée à l'électrolyte polymère, dans les techniques de séparation comme l'électrodialyse, est que la membrane de Nafion[®] n'est pas parfaitement permselective ; c'est-à-dire qu'elle va permettre à la fois la migration d'un cation métallique bivalent et d'un cation monovalent. L'électrodialyse est basée sur l'application d'un potentiel pour faire

migrer les ions en solution. Les membranes agissent comme des barrières chargées, bloquant certains ions par phénomènes électrostatiques.

La membrane de Nafion[®] peut être utilisée pour la conception d'une pile à combustible au méthanol direct pour séparer l'anolyte et le catholyte. En plus des problèmes reliés au design de la cellule et des catalyseurs, la problématique majeure est la diffusion du méthanol du compartiment anodique au compartiment cathodique. Ceci se traduit par une chute importante de l'efficacité et de la performance de la pile à combustible au méthanol [Lamy et *al.*].

1.2 Membrane de Nafion[®]

Une membrane est un séparateur entre deux liquides de différentes compositions chimiques dont le rôle est d'augmenter la sélectivité du transport d'une espèce précise (ions, solvants, solutés). La membrane peut être un polymère organique comme le Nafion[®], un mince film liquide, un matériau inorganique ou une céramique. La membrane de Nafion[®] est grandement utilisée lors de procédés électrochimiques industriels à cause de son excellente inertie chimique et son intégrité mécanique dans les milieux fortement corrosifs et oxydants [Yeo et *al.*]. Par contre, le coût élevé de cette membrane (100 dollars américains par pied carré) en limite son utilisation.

Il y a deux types de membranes : les membranes échangeuses de cations et les membranes échangeuses d'anions. Ces membranes comportent un squelette neutre et des groupements ioniques. Dans le Nafion[®], ces groupements ioniques, les co-ions, sont des anions SO_3^- . Cet électrolyte polymère est une membrane échangeuse de cations. La charge de l'ion qui migre, le contre-ion, dépend de la charge et de la dispersion des co-ions dans la membrane car il s'agit d'un phénomène partiellement électrostatique. Ces groupements ioniques sont responsables en grande partie de la conductivité de la membrane, de sa sélectivité et des processus de transport.

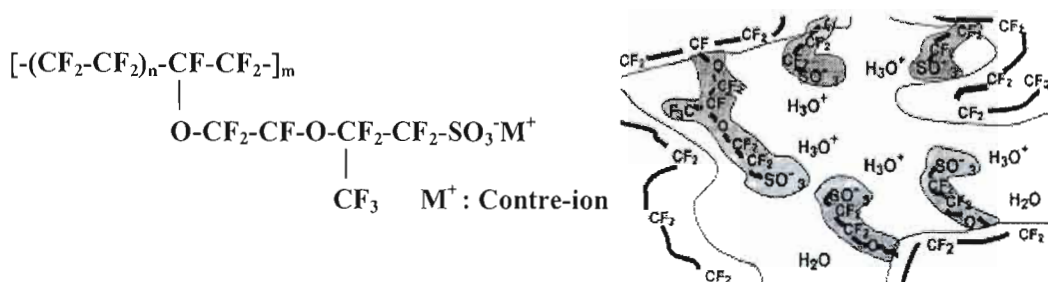


Figure 1.1 Structure chimique du Nafion[®] et la séparation de phases : le squelette organique fluoré, les chaînes latérales et le milieu aqueux [Tirée de Heitner-Wirguin et Haubolt et *al.*].

La membrane échangeuse de cations, le Nafion[®], commercialisée par la compagnie E. I. Dupont, est produite par copolymérisation et sa structure générale est la suivante [Heitner-Wirguin] (figure 1.1) : la zone hydrophobe formée par le squelette fluorocarboné de la membrane est responsable principalement de ses propriétés mécaniques. Le Nafion[®] est constitué de PTFE, découvert en 1938 par Plunkett [Doyle et *al.*]. La partie hydrophile de ce polymère, constituée de groupements sulfonates, est responsable de la perméabilité de la membrane et de sa conductivité ionique [Ramya et *al.*]. Les co-ions sont fixés à la matrice polymérique, tandis que les contre-ions sont mobiles et associés aux co-ions électrostatiquement. Il existe également une troisième zone, intermédiaire, qui possède certaines propriétés des deux zones précédemment citées. Les chaînes fluorocarbonées de la zone hydrophobe et les groupements sulfonates des zones hydrophiles s'arrangent de façon à maximiser l'interaction entre les segments similaires [Slade et *al.*]. La sélectivité de cette membrane est excellente car elle présente une densité de charge ionique très élevée [Schrenk et *al.*]. Les différentes zones de la membrane de Nafion[®] sont représentées par les figures 1.1.

Plusieurs structures de membranes sont proposées dans la littérature. Presque tous les modèles supportent l'idée d'un réseau de domaines ioniques connectés entre eux et responsables du transport des solvants polaires et des espèces ioniques. Des questions importantes demeurent quant au niveau de la nature de ces domaines ioniques, à leur taille, à leur morphologie et à leur distribution spatiale. Les différentes hypothèses semblent faire un consensus quant au fait que les domaines ioniques du Nafion[®] hydraté sont disposés de façon

aléatoire et qu'ils semblent posséder une certaine anisotropie, qualité d'un milieu dont les propriétés varient suivant la direction, dans leur forme générale. Il est aussi possible que cette membrane possède une structure irrégulière et hétérogène [Hickner et *al.*].

Dans les paragraphes suivants seront expliqués brièvement les principaux modèles. Pour le premier modèle, la structure de la membrane de Nafion[®] est constituée de canaux de 1 à 1,5 nm de diamètre qui établissent des connections entre les domaines ioniques sphériques appelés « clusters ». Ce modèle proposé par Gierke et *al.* est représenté à la figure 1.2 et fait intervenir un réseau de « clusters » séparés d'environ 5 nm [Kenneth et *al.*]. Trois régions distinctes sont présentes. Il y a le squelette perfluoré constituant la masse de la membrane, les régions hydrophiles contenant en moyenne 1000 molécules d'eau et environ 70 sites d'échange ionique, et enfin une zone intermédiaire possédant des caractéristiques intermédiaires de ces deux zones. Les « clusters » ioniques peuvent avoir une dimension de 5 à 30 nm de diamètre suivant le degré d'hydratation de la membrane [Gierke et *al.*]. Pour une masse équivalente donnée, le diamètre des « clusters » et le nombre de molécules d'eau par « cluster » augmenteraient linéairement selon la teneur en eau du polymère [Gierke et *al.*]. La croissance de ces domaines ioniques, selon la teneur en eau, serait influencée par l'expansion des « clusters » et la redistribution des groupements sulfonates [Hickner et *al.*].

Les modèles de sphères dures de Cooper et *al.* (figure 1.3a) et de noyaux-coquilles de MacKintosh et *al.* (figure 1.3b) sont deux modèles intéressants [Kenneth et *al.*]. Dans le premier, les noyaux fortement ioniques sont entourés de coquilles faiblement ioniques et composées principalement de chaînes fluorocarbonées. Ces noyaux sont dispersés dans la matrice contenant des ions. La deuxième hypothèse suggère plutôt une distribution uniforme des domaines hydrophiles et aucune redistribution des groupements ioniques pendant l'hydratation contrairement au modèle des « clusters » proposé par Gierke et *al.* [Kenneth et *al.*].

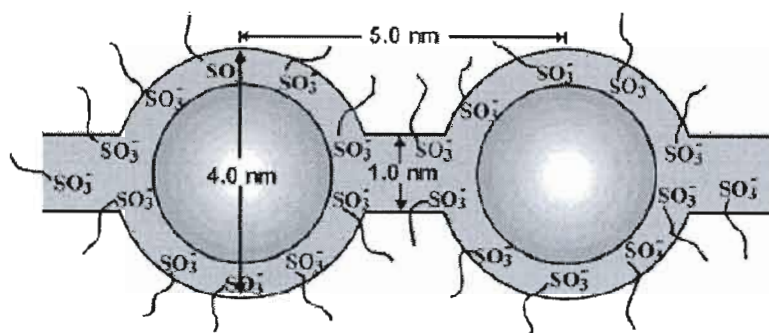


Figure 1.2 Modèle des « clusters » [Tirée de Kenneth et *al.*].

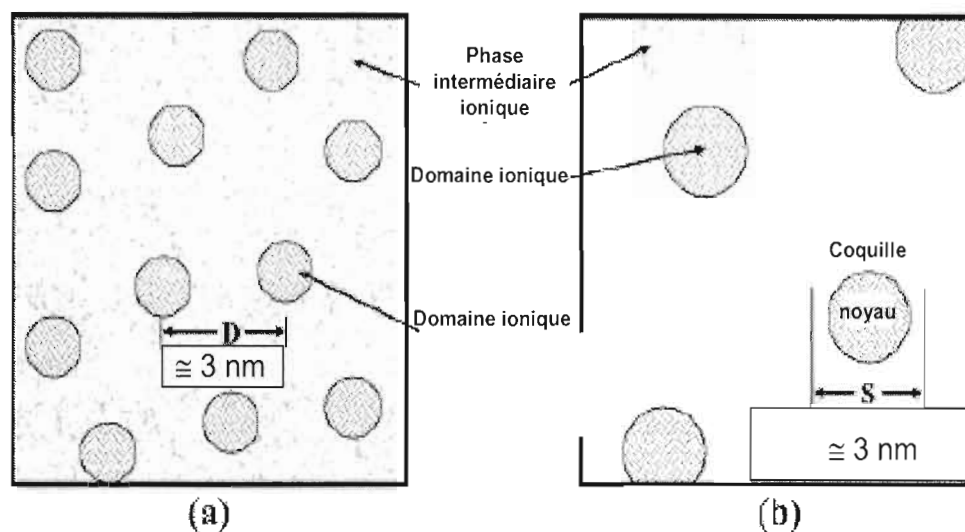


Figure 1.3 (a) Modèle des sphères dures de Cooper et *al.* [Tirée de Kenneth et *al.*], (b) Modèle noyaux-coquilles de Mackintosh et *al.* [Tirée de Kenneth et *al.*].

Un autre modèle stipule la possibilité d'avoir des nœuds (noyaux ioniques) interconnectés par des régions aqueuses en forme de baguettes allongées. Selon cette hypothèse, les « clusters » auraient 1,85 nm de diamètre et seraient séparés par une distance de 7 nm (distance centre-centre). Le diamètre des canaux serait de 3,3 nm contrairement à 1 nm pour le modèle des « clusters ». Le modèle lamellaire de Litt et *al.* est représenté par des couches hydrophiles séparées par des couches de cristallites de PTFE [Kenneth et *al.*]. L'eau

est absorbée entre les lamelles et les sépare. L'hydratation est réversible et augmente proportionnellement la distance entre les couches.

Le dernier modèle est montré à la figure 1.1. Il s'agit de la structure dite « sandwich ». La coquille est constituée de chaînes latérales de PTFE incluant des groupements sulfonates et les noyaux consistent en une solution aqueuse. Les canaux sont élaborés par les chaînes latérales juxtaposées afin d'expliquer la conductivité ionique [Haubolt et *al.*].

1.3 Piles à combustible

1.3.1 Historique des piles à combustible

La majorité de l'énergie mondiale est actuellement fournie par les combustibles fossiles. Le pétrole comme source d'énergie a connu son apogée peu avant 2000. Le gaz naturel connaîtra la sienne vers 2040. Les réserves mondiales de combustibles fossiles, comme le pétrole, sont en baisse à cause de leur utilisation excessive et du mode de vie énergivore des sociétés modernes. Les utilisations en constante augmentation des méthodes de stockage, de production et de conversion des énergies actuelles peuvent, dans un avenir rapproché, être dangereuses pour la survie de l'environnement naturel tel que nous le connaissons [Kordesch et *al.*]. L'effet de serre et l'augmentation de la température globale du globe, causés en majeure partie par l'émission de CO₂, sont des problèmes majeurs, directement liés à l'utilisation excessive des combustibles fossiles. De plus, la disparition rapide des combustibles fossiles peut également conduire le développement économique mondial à un avenir incertain. L'avenir des sociétés modernes est dépendant de l'énergie. L'énergie nucléaire est une alternative, mais la présence de centrales dans les zones habitées et la prolifération des armes nucléaires génèrent des craintes plus grandes que l'enthousiasme de son utilisation [Blomen et *al.*]. Les piles à combustible offrent une alternative intéressante afin de normaliser cette émission. La première pile à combustible fut conçue par William Groove en 1839 selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Dans cette pile, un courant est généré par la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène en eau. L'évolution et les

prévisions de l'utilisation des différentes sources d'énergie entre 1850 et 2100 sont montrées à la figure 1.4.

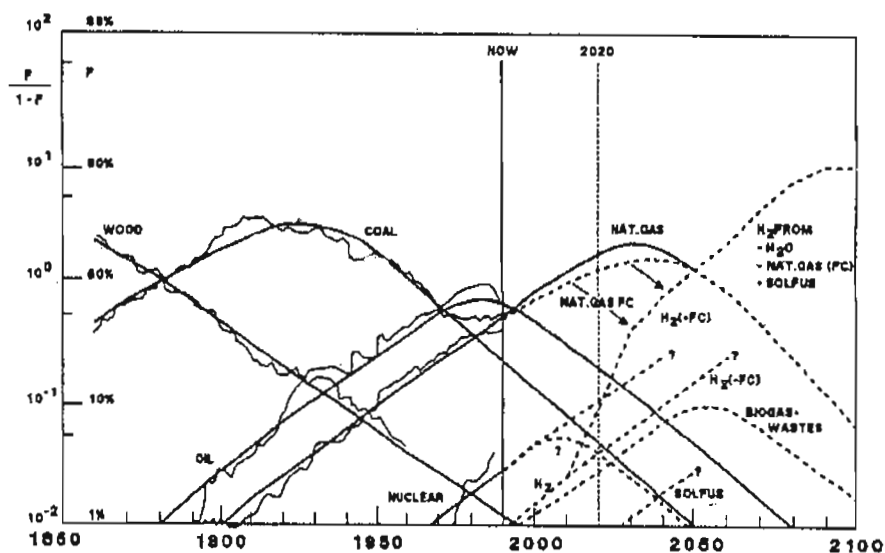


Figure 1.4 Évolution et prévisions de l'utilisation des différentes sources d'énergie entre 1850 et 2100 [Tirée de Kordesch et *al.*].

C'est vers 1900, que l'idée de convertir électrochimiquement le charbon en électricité à l'aide de piles à combustible fait son apparition. Les piles à combustible de cette époque avaient des temps de vie très courts et possédaient des configurations non-performantes. En 1920, fut inventé l'électrode à diffusion gazeuse. À la fin des années 30, la Seconde Guerre Mondiale a freiné toutes les recherches dans le secteur de la conversion d'énergie. Le concept d'utilisation d'une membrane échangeuse d'ions, comme électrolyte, dans une cellule électrochimique, fut introduit par Grubb en 1959 [Yeo et *al.*]. En 1968, l'utilisation des piles alcalines comme source auxiliaire d'énergie à la National Aeronautics and Space Administration (NASA) contribua à faire marcher l'homme sur la Lune. Ces piles alcalines furent développées par Bacon en Grande-Bretagne. Dans les années 70, la pile à acide phosphorique fit son apparition et était prometteuse pour la conversion d'énergie en électricité. Des piles avec des puissances allant jusqu'à 10 MW et des temps de vie respectables pouvaient être conceptualisées. La dernière décennie a vu l'apparition des piles à

combustible à haute température d'oxydes solides et de carbonates fondus. Par la suite, les piles à combustible ayant des membranes échangeuses d'ions faisaient leur apparition et pouvaient générer des densités de puissance plus élevées et fonctionner pour des temps de vie plus longs. Cependant, des problèmes majeurs demeurent, comme par exemple le prix élevé des membranes ou des systèmes auxiliaires pour chauffer et enlever l'eau résiduelle [Blomen et al.].

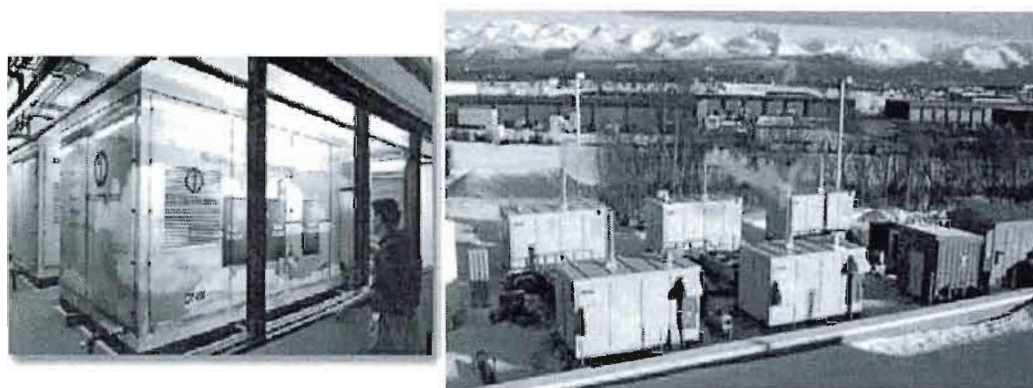


Figure 1.5 Pile à combustible PC-25 de 200 kW commercialisée par ONSI, UTC [Tirée de www.utcfuelcells.com].

Le développement des piles à combustible s'effectue principalement au Canada, aux États-Unis, au Japon et en Europe. La seule pile à combustible disponible commercialement dont la puissance est de 200 kW est vendue par ONSI de l'UTC. Cette pile à acide phosphorique est capable de fournir de l'énergie électrique à quelques centaines de familles (figure 1.5).

Aujourd'hui, quatre secteurs émergent pour l'utilisation des piles à combustible. Il y a la simple transformation de l'énergie chimique en énergie électrique, la co-génération (utilisation simultanée de l'électricité et de la chaleur pour les hôpitaux, les centres commerciaux et les industries chimiques), le transport avec les véhicules électriques (automobiles, camions, autobus, navires, trains et sous-marins) et les sources portables d'énergie (ordinateurs portables et téléphones cellulaires) [Lamy et al.].

L'idée d'utiliser le méthanol comme combustible en milieu aqueux fit son apparition en 1954. Les premières recherches furent effectuées en milieu alcalin (NaOH ou KOH) car le méthanol démontre une plus grande réactivité à pH élevé. Malheureusement, de faibles performances ont été obtenues de par la formation de carbonates insolubles. L'apparition de ces carbonates est inévitable car elle est causée par la présence de CO_2 provenant de l'oxydation du méthanol à l'anode. L'électrolyte perd alors son alcalinité et il faut le remplacer, ce qui augmente les coûts d'exploitation de la pile. La conductivité de l'électrolyte diminue aussi, ce qui influence beaucoup les performances observées. Pour ces diverses raisons, l'électrolyte acide est une solution avantageuse malgré une réactivité réduite du méthanol à pH faible. Ces nouvelles piles à combustible nécessitent de grandes quantités d'électrocatalyseurs et doivent faire face aux problèmes de corrosion. Heureusement, la recherche demeure active dans ce domaine car l'utilisation directe du méthanol comme combustible comporte des avantages non-négligeables, comme par exemple l'élimination d'un système lourd et complexe d'humidification et de reformage et le rêve de pouvoir utiliser un jour une DMFC (« Direct Methanol Fuel Cell ») dans un véhicule électrique. La possibilité d'utiliser des électrolytes polymères afin de pouvoir construire des piles plus compactes et augmenter certains facteurs de performance, comme le maintien d'un taux de fuite au méthanol bas, est un de leurs atouts. Plusieurs projets de recherche consistent donc à concevoir un nouvel électrolyte polymère ou d'en modifier la structure afin d'améliorer l'électroxydation du méthanol et la performance de la pile. La modification de la structure et de la composition de l'anode et de la cathode constitue un défi de taille pour le secteur de la recherche et du développement des DMFCs [Lamy et *al.*]

1.3.2 Avantages et désavantages des piles à combustible

L'efficacité des piles à combustible est indéniable. Elles peuvent convertir 90 % de l'énergie contenue dans le combustible en électricité et en chaleur. Il faut au maximum deux ans pour construire une centrale d'énergie de piles à combustible tandis qu'un minimum dix ans est nécessaire pour construire une centrale conventionnelle [Kordesch et *al.*]. Il est également important de stipuler que la performance de ces nouvelles centrales est indépendante de leur grosseur. Le gaz naturel, les hydrocarbures légers, les gaz liquides, les

gaz faiblement soufrés et le charbon gazeux peuvent servir comme éventuelles sources d'hydrogène [Blomen et *al.*]. Ces nouvelles centrales sont beaucoup plus sécuritaires car la conversion d'énergie n'implique pas de cycle de combustion. En plus, elles sont esthétiques et peuvent s'incorporer facilement dans un paysage résidentiel. Elles peuvent donc être construites directement dans la zone de la demande d'énergie. Cette proximité élimine, en grande partie, la perte associée au transport de l'énergie contrairement, par exemple, aux barrages et aux centrales hydroélectriques du Nord du Québec qui doivent acheminer l'énergie vers les centres urbains du Sud de la province. Enfin, les piles à combustible ne sont pas sujettes à des coupures momentanées du courant, mais à une perte graduelle de leur efficacité [Kordesch et *al.*].

Du côté environnemental, une augmentation de la qualité de l'air et une diminution de la consommation d'eau seraient à signaler car les problèmes liés à la pollution demeurent importants malgré la diminution des gaz toxiques émis par les véhicules modernes à cause d'une augmentation considérable du nombre d'automobiles en circulation [Dillon et *al.*]. Aux États-Unis, près de 90 % des émissions (CO, NO_x, SO₂, O₃ et diverses particules) proviennent des véhicules de transport et des usines [Lamy et *al.*]. L'utilisation de piles à combustible, moins polluantes que les systèmes actuels, résulterait à une formation et à une émission plus faibles de CO₂, NO_x, de cendres et de suie, et suivraient les régulations en matière de pollution. Le smog et le brouillard industriel causés en grande partie par les moteurs à combustion interne diminueraient en fréquence et en amplitude [Blomen et *al.*].

1.3.3 Classification des piles à combustible

La description des différents types de piles à combustible est présentée au tableau 1.1 et 1.2.

Tableau 1.1
Récapitulatif des propriétés des différents types de piles à combustible

Type de pile	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom (anglais)	Alkaline Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Électrolyte	Solution KOH	Acide phosphorique	Li_2CO_3 et KCO_3 fondus dans une matrice de LiAlO_2	ZrO_2 et Y_2O_3
Contre-ions	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O_2^{2-}
Températures d'opération ($^\circ\text{C}$)	60-80	180-220	600-660	700-1000
Combustible	H_2	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)
Oxydant	O_2 pur	Air	Air	Air
Applications	Spatiale	Co-génération	Co-génération, Production centralisée d'électricité, Maritime	Co-génération, Production centralisée d'électricité, Automobile (APU), Maritime
Niveau de développement	Utilisée	Technologie mûre	Prototype	Prototype
Efficacité électrique (%)	$\cong 40$	$\cong 40$	$\cong 45$	$\cong 45$
Performance (mW/cm^2)	100-200	$\cong 200$	$\cong 100$	$\cong 240$
Puissance projetée (kW)	10-100	100-5000	1000-100000	100-100000
Durée de vie projetée (heures)	>10000	>40000	>40000	>40000
Coût prévu projeté (\$ / kW)	>200	1000	1000	1500

[Tirée de Blomen et *al.*]

Tableau 1.2
Récapitulatif des propriétés des PEMFCs et des DMFCs

PEMFC	DMFC
Polymer Exchange Membrane Fuel Cell	Direct Methanol Fuel Cell
Membrane, polymère conducteur de protons	Membrane, polymère conducteur de protons
H^+	H^+
60-100	60-100
H_2 (pur ou reformé)	Méthanol
Air	Air
Automobiles, Portable, Co-génération, Maritime	Portable
Prototype	Prototype
$\cong 45$	$\cong 30$
$\cong 350$	$\cong 40$
1-1000	1-100
>40000	>10000
>200	>200

Les piles à combustible directes sont subdivisées en domaines de températures d'utilisation. Par exemple, les piles constituées d'une membrane polymère solide sont habituellement utilisées à basses températures (25-100 °C). Ces piles furent utilisées pour la première fois dans le cadre du programme Gemini de la NASA au cours des années 60. Cette technologie fut inventée par la compagnie General Electric. Par la suite, les percées significatives de Ballard Power Systems Inc., au milieu des années 80, au Canada, dans le domaine des véhicules électriques, a permis l'essor de la recherche et du développement des piles à combustible à travers le monde. Les PEMFCs (« Polymer Exchange Membrane Fuel Cell ») sont caractérisées par une bonne longévité et de fortes densités de puissance. DuPont, Asahi Chemical, Ballard, Siemens, Mitsubishi, Sanyo, Ford, GM et Toyota sont des exemples, d'entreprises contribuant à améliorer la compétitivité de cette technologie. Les avantages et les désavantages sont reliés au type de pile à combustible et à la température d'opération, ce qui détermine l'efficacité et l'utilisation possible des piles à combustible représentées aux tableaux 1.1 et 1.2.

Les piles à combustible aux carbonates fondus (MCFC) sont utilisées à des températures élevées (environ 650 °C). Puisqu'elles fonctionnent à hautes températures, la

co-génération est possible ; c'est-à-dire que ces piles offrent la possibilité d'utiliser la chaleur produite à des fins de chauffage. Ces piles présentent deux autres avantages importants : le monoxyde de carbone n'est plus un poison mais un réactif et l'électrocatalyseur peut être un métal non-noble. Des piles de 100 kW à 2 MW ont ainsi été construites et testées. Malheureusement le coût du kW reste trop élevé et sa température d'opération limite son utilisation à un domaine restreint d'applications tout comme les SOFCs.

La réaction à l'anode est :



La réaction à la cathode est la suivante :



Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) présentent tous les mêmes avantages que les piles à combustible aux carbonates fondus. La température d'opération est d'environ 1000 °C. Contrairement à tous les autres types de piles, elles ne présentent qu'un système à deux phases (gazeuse et solide), ce qui élimine les problèmes de transfert de masse et ceux associés aux électrolytes liquides. Le coût de fabrication demeure malheureusement trop élevé. ZTEK et Allied Signal aux États-Unis sont des entreprises qui essaient de promouvoir cette catégorie de piles à combustible [Lamy et *al.*].

Lorsque l'hydrogène est utilisé comme combustible les réactions à l'anode et à la cathode sont respectivement les suivantes:



Lorsque le combustible est le monoxyde de carbone seule la réaction à l'anode change pour devenir la suivante :



Les DMFCs, qui utilisent une membrane conductrice de protons, demeurent intéressantes car elles peuvent être utilisées à basses températures (60-100 °C). Elles présentent cependant des densités de puissance faibles ce qui peut être un obstacle majeur quant à leur commercialisation dans le domaine du transport. Cette faible performance comparativement aux PEMFCs est causée par la cinétique anodique très lente ce qui conduit à une forte surtension et à la diffusion du méthanol du compartiment anodique au compartiment cathodique [Ralph et *al.*]. L'oxydation du méthanol est complexe et implique la formation de divers intermédiaires. Il est possible d'observer l'oxydation partielle du méthanol en formaldéhyde (CH_2O), en acide formique (HCOOH) et en formate de méthyle (CH_3COOH), ce qui est le cas sur le platine [Dillon et *al.*]. La formation de monoxyde de carbone lors de l'oxydation du méthanol est problématique car il empoisonne et contamine la surface du platine. Il bloque les sites actifs de l'électrode, ce qui empêche l'oxydation du méthanol et favorise l'accumulation d'autres intermédiaires de réactions [Dillon et *al.*]. Le méthanol peut migrer vers la cathode, ce qui entraîne une perte d'efficacité faradique [Meier et *al.*]. L'oxydation du méthanol se produit à la cathode, en compétition avec la réduction de l'oxygène. Une perte d'efficacité coulombique est ensuite observée par la baisse du voltage de la pile. Ces piles à combustible sont vouées à une plus grande utilisation pour les appareils électroniques et peut-être pour le remplacement futur des moteurs à combustion interne conventionnels si un progrès est effectué quant à leur densité de puissance. Un facteur limitant, pour leur commercialisation à grande échelle, est la diffusion du méthanol du compartiment anodique vers le compartiment cathodique, qui diminue la performance de la pile de façon considérable. Par contre, le méthanol possède des propriétés avantageuses quant à la sécurité, au stockage et à la production tel que présenté à la section 1.3.4. Malheureusement, les DMFCs possèdent des densités de puissance et une efficacité peu élevées et utilisent des métaux nobles comme catalyseurs.

Au cours des années 1940-1950, un scientifique anglais, F. T. Bacon entreprend de développer un dispositif opérationnel pour les piles alcalines. Toutefois, la découverte et l'industrialisation de la dynamo freine le développement des piles à combustible jusqu'aux années 1960. Durant la décennie suivante, les piles alcalines furent utilisées intensivement dans les domaines spatiaux et océanographiques. Ces piles furent utilisées pour les missions Apollo et ont contribué à faire marcher l'Homme sur la Lune. Elles furent également utilisées dans plusieurs applications comme les véhicules agricoles et les bateaux.

Le succès des piles à combustible avec membranes échangeuses d'ions ainsi que les problèmes liés aux piles alcalines (formation de carbonates insolubles, perte d'alcalinité de l'électrolyte) sont les deux facteurs principaux qui expliquent le ralentissement de la recherche pour les piles alcalines.

La réaction à l'anode est la suivante :



La réaction à la cathode est la suivante :



La pile à acide phosphorique (H_3PO_4), la seule pile à combustible disponible commercialement, utilise cet électrolyte car il possède à la fois une bonne stabilité thermique, chimique, électrochimique, une faible volatilité sous les 150 °C et une tolérance au CO_2 présent dans le combustible. Les efforts sont maintenant axés sur la fabrication et la commercialisation des composants de la pile afin de diminuer le coût et d'augmenter la densité de puissance produite. Malheureusement, les PAFCs démontrent des problèmes de corrosion et des densités de puissance peu élevées.

La réaction à l'anode est la suivante :



La réaction à la cathode est représentée comme suit :



1.3.4 Sécurité, stockage et production du méthanol

La production de masse du méthanol est possible à un prix raisonnable. Il est produit à plus de vingt millions tonnes par année. Plus de 40 % du méthanol est utilisé pour la production de formaldéhyde, 20 % comme additif dans l'essence et la majeure partie restante comme constituant dans les nettoyeurs. Seulement 2% du méthanol est utilisé comme combustible. Les deux principales sources de méthanol sont le gaz naturel et les combustibles fossiles [Larminie et *al.*]. Le méthanol comporte l'avantage de pouvoir être produit à partir de la biomasse et de la fermentation des produits agricoles comme l'éthanol, ce qui favorise la stabilité mondiale au niveau des sources d'énergie et de leur consommation [Dillon et *al.*].

Le méthanol est un liquide incolore à température ambiante, très inflammable, caractérisé par une flamme invisible. Cet alcool possède une température d'auto-ignition élevée (455 °C) et une limite d'inflammabilité faible (6-50 %) (tableau 1.3). D'autres caractéristiques physico-chimiques du méthanol sont présentées dans ce tableau.

Ce produit chimique est toxique. À fortes doses, il cause une hausse du pH du sang qui peut être fatale. Le DL_{50} , la quantité de substance par kilogramme qui est mortelle pour 50 % des animaux testés, pour le méthanol chez l'homme est de 6-14 g/kg soit 450-1050 g ou 568-1327 ml de méthanol pour une personne de 75 kg [<http://membres.lycos.fr/nico911/alcool/metox.html>]. Le méthanol se décompose relativement facilement en dioxyde de carbone dans la terre ou par les rayons solaires. Il ne constitue donc pas une substance dangereuse pour l'écologie.

La limite d'inflammabilité dépend de la proportion entre carburant (méthanol) et le comburant (oxygène). Elle représente la concentration requise pour que le carburant s'enflamme. Pour un même combustible, les valeurs peuvent varier selon la pression du mélange, la température initiale et la concentration de gaz inertes dans le mélange.

Le méthanol forme des solutions corrosives. Mais le verre ou l'acier inoxydable constitue une bonne alternative à son utilisation avec l'acier. Il faut également apporter une attention particulière aux joints en caoutchouc qui peuvent se détériorer en présence de méthanol [Yeo et *al.*]. Malgré ces inconvénients, le méthanol demeure un combustible de choix pour le transport, car avec la moitié du contenu énergétique de l'essence, il est possible d'effectuer la même distance de conduite pour un même volume. En effet, une pile à combustible peut avoir deux fois l'efficacité d'un moteur à combustion interne [Lamy et *al.*].

Tableau 1.3
Propriétés générales du méthanol

Propriété	Valeur
Poids moléculaire (g/mole)	32,04
Densité (g/l)	792
Température d'auto-imflammation (°C)	455
Limite d'inflammabilité dans l'air (%)	6-50
Température de fusion (°C)	-97,8
Température d'ébullition (°C)	64,7
Point d'éclair (°C)	11

[Tirée de Larminie et *al.*]

1.3.5 Pile à combustible au méthanol et ses applications

Depuis plusieurs années, des travaux ont été effectués avec le dessein d'augmenter l'efficacité des piles à combustible au méthanol (DMFCs). Une pile est un dispositif qui effectue la conversion de l'énergie chimique en électricité (figure 1.6).

Une DMFC contient deux électrodes : une anode où s'effectue l'oxydation du méthanol et une cathode où s'effectue la réduction de l'oxygène. Les deux compartiments sont séparés par un conducteur ionique, généralement du Nafion[®] [Lamy et *al.*]. Le méthanol a l'avantage d'être économique, biodégradable, liquide à température ambiante en plus de posséder une forte densité énergétique et la possibilité d'être formé à partir du charbon et de la biomasse [Gurau et *al.*]. Il serait donc possible de développer un système de distribution fiable, sécuritaire et économique pour ce carburant. Les DMFCs sont simples à construire car elles n'ont pas besoin d'un système de reformage du méthanol, celui-ci étant oxydé directement à l'anode. Les systèmes de stockage et de distribution du méthanol seraient fonctionnels et efficaces car ils pourraient se baser sur le réseau actuel de l'essence, contrairement à l'hydrogène qui est gazeux et qui nécessite des infrastructures différentes [Ravikumar et *al.*].

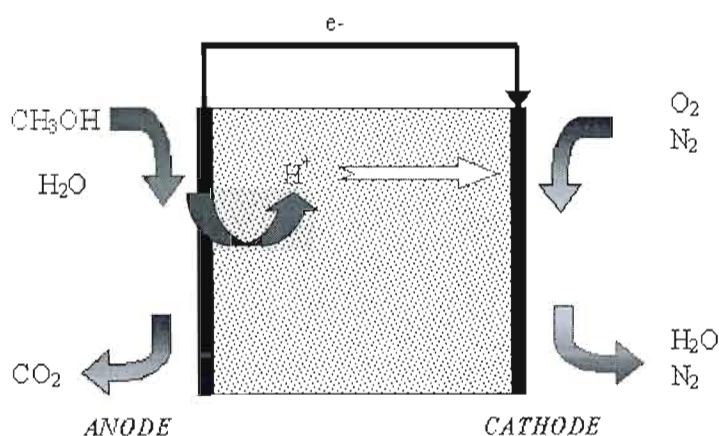


Figure 1.6 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible au méthanol.

Ces piles pourront être utilisées dans de multiples domaines comme le transport avec le développement de véhicules électriques si un progrès significatif est fait au niveau des densités de puissance, ou les télécommunications en servant de support énergétique pour les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires grâce à leur faible température d'opération (entre 60 et 130 °C) et offriraient une énergie propre avec de très faibles émissions [Gurau et *al.* et Yamaguchi et *al.*]. Dans un avenir proche, elles pourraient remplacer les batteries rechargeables « lithium polymer » et « lithium ion polymer » à cause de leur densité énergétique spécifique supérieure, de 6000 Wh/Kg contre 600 Wh/Kg (théorique), pour l'utilisation prolongée de certains appareils électroniques. Ce marché représente plus de six milliards de dollars américains [Dillon et *al.*].

L'efficacité des piles au méthanol dépend de plusieurs facteurs dont la perméabilité au méthanol, mais aussi des propriétés physico-chimiques de ses composantes : la membrane, les électrodes, la cellule, etc. Les conditions d'opération comme la température, la concentration du méthanol, l'utilisation d'air ou d'oxygène à la cathode ainsi que sa pression peuvent également influencer la performance de la pile [Heitner-Wirguin].

Deux obstacles majeurs empêchent actuellement la commercialisation à grande échelle des DMFCs : tout d'abord la diffusion du méthanol, du compartiment anodique au compartiment cathodique, doit être fortement réduite. Ce transport provoque une perte de combustible nette qui peut atteindre 40 % et qui produit une dépolarisation de la cathode, qui se traduit par une perte d'efficacité de conversion d'énergie et une perte de performance par l'établissement d'un potentiel mixte. La seconde barrière technique à éliminer est liée à la faible activité des catalyseurs anodiques pour l'oxydation du méthanol en gaz carbonique [Rongzhong et *al.*].

Il existe plusieurs méthodes pour réduire le taux de fuite en méthanol des DMFCs. Voici les principales techniques utilisées :

- 1) L'activité du catalyseur anodique doit être optimale afin d'oxyder le maximum de méthanol à l'anode. Cette optimisation peut être obtenue par une faible concentration en

combustible dans le compartiment anodique, ce qui conduirait à une très faible diffusion du méthanol vers le compartiment cathodique [Larminie et *al.*]. L'apport en méthanol dans le compartiment anodique doit être contrôlé. À de faibles densités de courant, une plus faible concentration cause une diffusion plus lente dans la membrane et la quantité de méthanol pouvant s'oxyder est plus petite [Larminie et *al.*]. Cependant, la commercialisation des DMFCs, pour les applications électroniques portables, est retardée à cause de l'utilisation de solutions diluées de méthanol (0,2-2 M) car ceci requière la présence d'un réservoir de plus forte capacité.

- 2) L'épaisseur de la membrane utilisée peut être augmentée. Les électrolytes polymères plus épais, mais ayant la même composition, ont une perméabilité au méthanol plus faible de par l'augmentation de la résistance au transfert de masse. Cependant, une diminution importante de la conductivité ionique est simultanément observée, ce qui n'est pas désiré pour des performances maximales de conversion d'énergie. Il faut donc trouver le meilleur compromis entre conductivité ionique et perméabilité au méthanol. Les membranes échangeuses d'ions couramment utilisées dans les piles à combustible ont une épaisseur variant entre 150 et 200 μm .
- 3) La composition chimique d'une membrane a également une influence très importante sur la performance d'une DMFC. La modification chimique d'un électrolyte polymère peut donc, par des influences stériques et électrostatiques, minimiser la diffusion du méthanol vers la cathode [Larminie et *al.*].
- 4) D'autres méthodes peuvent être utilisées dans le même but, comme par exemple la conception d'un catalyseur cathodique sélectif qui pourrait réduire l'oxygène sans oxyder le méthanol. La perte de voltage associée au potentiel mixte serait éliminée, la différence de potentiel de la pile maximisée et la performance de la pile en serait améliorée. La fabrication d'une nouvelle membrane échangeuse de cations avec une plus grande conductivité ionique ou la modification d'une membrane disponible commercialement qui serait autant poreuse aux protons, mais moins au méthanol, peuvent être des solutions avantageuses afin d'obtenir des performances accrues [Larminie et *al.*].

Il est très important de mentionner que plusieurs facteurs peuvent influencer la conductivité, la sélectivité et la perméabilité au méthanol du Nafion[®]. L'épaisseur d'une membrane, la nature et la charge de ses contre-ions, la taille de ses « clusters », sa teneur en eau, la taille de ses pores et de ses canaux et l'encombrement stérique à l'entrée des orifices de sa surface sont autant de paramètres qui influencent le comportement d'une pile à combustible.

1.3.6 Oxydation du méthanol et principe de fonctionnement d'une DMFC

Depuis 1960, plusieurs laboratoires aux États-Unis, en Russie, en Angleterre, en France, en Allemagne et au Japon essaient d'élucider le mécanisme réactionnel de l'oxydation du méthanol dans une DMFC. Voici la réaction anodique, cathodique et globale d'une DMFC :

La réaction anodique est la suivante :



La réaction cathodique est la suivante :

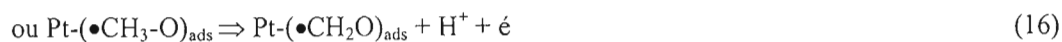
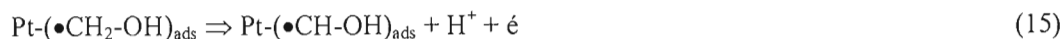
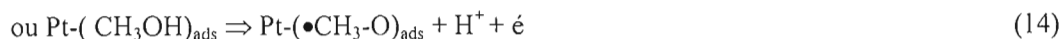


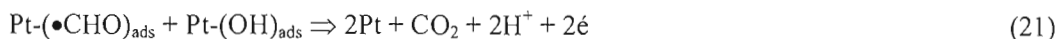
Ainsi la réaction globale d'une DMFC est :



L'anode est directement alimentée en méthanol. Le méthanol peut être considéré comme étant une source de protons et le dioxyde de carbone comme le seul produit d'oxydation désirable. L'oxydation du méthanol s'effectue selon une série de déhydrogénations sur le platine. Cette réaction implique le transfert de six électrons pour chaque molécule de méthanol oxydée. À partir de l'énergie molaire de Gibbs

(-698,2 kJ/mole), il est possible de calculer le potentiel thermodynamique (1,21 V) (conditions standards, 25 °C, 101,3 kPa). Malheureusement, la cinétique de cette réaction est très lente ce qui conduit à une forte surtension. Les protons peuvent par la suite migrer au travers de la membrane pour atteindre le compartiment cathodique. L'oxydation du méthanol est complexe et implique la formation de divers intermédiaires. Il est possible d'observer l'oxydation partielle du méthanol en formaldéhyde (CH_2O), en acide formique (HCOOH) et en formate de méthyle (CH_3COOH), ce qui est le cas sur le platine [Dillon et *al.*]. De plus, certains de ces sous-produits sont très corrosifs comme l'acide formique, ce qui diminue fortement la durée de vie d'une pile à combustible [Lamy et *al.*]. Les potentiels expérimentaux sont considérablement moins élevés à cause des cinétiques cathodiques et anodiques très lentes, de la diffusion du méthanol, des phénomènes de transfert de masse et de la résistance de l'électrolyte et des électrodes [Ralph et *al.*]. À la cathode, l'oxygène est réduit et il y a production d'eau. La cathode peut être alimentée en air ou en oxygène pur. Le méthanol peut migrer vers la cathode, ce qui entraîne une perte d'efficacité faradique équivalente à plusieurs centaines de mA/cm^2 [Meier et *al.*]. Ce phénomène est connu sous le nom de fuite en méthanol. L'oxydation du méthanol se produit à la cathode, en compétition avec la réduction de l'oxygène. Une perte d'efficacité coulombique est ensuite observée par la baisse du voltage de la pile. Il s'agit d'un court-circuit électrochimique c'est-à-dire la compétition entre la réaction directe du méthanol avec l'oxygène (consommation d'oxygène) sur le platine (équation 12) et la réduction de l'oxygène par les électrons. Voici les réactions concernées pour l'oxydation du méthanol sur une surface de platine :

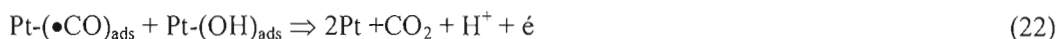




Dans les équations précédentes, l'indice *ads* signifie adsorption, phénomène impliquant la formation d'un lien entre une molécule et une surface. Les produits des étapes dissociatives ont été détectés par diverses méthodes analytiques et spectroscopiques [Lamy et *al.*].

Les réactions 13 à 18 forment les produits les plus stables. La surface se contamine éventuellement par la présence de CO. La formation de monoxyde de carbone via la réaction 19 est problématique car il empoisonne et contamine la surface du platine. Il bloque les sites actifs de l'électrode, ce qui empêche l'oxydation du méthanol et favorise l'accumulation d'autres intermédiaires de réactions [Dillon et *al.*]. Ce phénomène est suffisamment rapide pour causer une baisse rapide de la densité de courant. Le développement d'un catalyseur qui peut dissocier l'eau à de plus faibles potentiels que le platine et qui démontre une excellente réactivité pour l'oxydation du monoxyde carbone en dioxyde de carbone pourrait accroître la performance de la pile à combustible.

L'oxydation du monoxyde de carbone sur une électrode de Pt peut s'effectuer comme suit :



Le catalyseur idéal doit être capable d'oxyder le méthanol sans avoir sa surface contaminée durant le processus. Le métal peut adsorber l'eau entre 0,2 et 0,3 V vs ERH et ainsi promouvoir la formation d'espèces oxydantes à sa surface. Le ruthénium métallique, grâce à la formation de ses oxydes de surface, possède de telles caractéristiques et fut proposé pour la première fois dans les années 60 par Shell Research Laboratory [Lamy et *al.*]. Ce CO est oxydé par les oxydes de ruthénium présents à la surface de l'électrode.

Pour les électrodes tri-métalliques, le premier métal est la matrice de départ (catalytique) généralement le platine, le rôle du second métal est de faire décroître la formation d'espèces empoisonnantes et de promouvoir l'oxydation de ces espèces à faible

potentiel comme le ruthénium et le troisième métal aide par le même effet et contribue à la modification de la structure cristalline et électronique de l'alliage (facteurs influençant l'activité catalytique). L'utilisation de molybdène, de chrome ou d'étain est prometteuse [Lamy et *al.*], mais des proportions de 50/50 de platine et de ruthénium démontrent les meilleurs résultats [Dillon et *al.*] :



1.3.7 Problématique de la pile à combustible au méthanol

La diffusion du méthanol du compartiment anodique vers le compartiment cathodique constitue une barrière importante pour la commercialisation de ce type de pile à combustible. De plus, le taux de fuite en méthanol et la conductivité ionique représentent deux phénomènes de transport qui ont lieu tous deux dans la région hydrophile de la membrane. Il faut donc arriver à modifier la membrane afin d'obtenir un taux de fuite au méthanol minimum tout en conservant une conductivité ionique suffisante. Ces modifications chimiques ne doivent également pas altérer les autres propriétés physico-chimiques de la membrane comme ses stabilités chimique et thermique, ainsi que sa résistance mécanique.

1.4 Techniques de séparation et électrodialyse

1.4.1 Historique et applications de l'électrodialyse

Il existe plusieurs techniques de séparation comme l'ultrafiltration, la distillation, la récupération microbiologique, l'osmose inverse, les traitements chimiques, etc. Certains de ces processus impliquent l'utilisation de membranes. Il y a trois modes de transport possibles lors des processus de séparation : la différence de pression qui permet l'osmose, le gradient de concentration qui permet la diffusion et l'application d'un potentiel qui permet la migration d'espèces chargées au travers d'une membrane [Davis et *al.*]. Le dernier mode de transport sera appliqué pendant l'électrodialyse. L'efficacité de la membrane est évaluée en

fonction de sa sélectivité, résultat de la mobilité électrique des contre-ions. Ces contre-ions sont facilement remplacés par d'autres ions de même charge qui vont migrer vers l'électrode correspondante.

Ces processus de séparation se différencient également selon la taille des particules à séparer [Belfort]. La séparation lors des filtrations est basée sur la taille des particules mises en jeu. La diffusion régit la séparation lors d'une dialyse et ou d'une osmose inverse. La charge ionique et la diffusion sont les deux facteurs influençant la séparation lors des électrodialyses. L'extraction par solvants se base sur une différence de solubilité des échantillons à séparer tandis que lors de la centrifugation, c'est la différence de densité qui est essentielle à la séparation.

Le tableau 1.4 montre les caractéristiques des processus de séparation utilisant une membrane. L'osmose inverse et l'électrodialyse peuvent être utilisées pour séparer des espèces dans l'eau de taille similaire entre 4 et 300 Å, tandis que l'ultrafiltration concerne des particules de 20 à 10^5 Å. Les espèces non-séparées et celles séparées, pour chaque traitement, sont décrites dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4
Caractéristiques des processus de séparation utilisant une membrane

Processus de séparation	Force appliquée	Espèce isolée	Espèce non-séparée	Taille des espèces (Å)
Osmose inverse	Pression (pouvant atteindre 40 atm)	Eau pure	Petits sels, substances organiques à faible masse molaire, urée, NO_3^- , BO_3^-	4-300
Ultrafiltration	Pression (généralement plus basse que 10 atm)	Eau pure	Tous les sels et les substances organiques de faible masse molaire	$20-10^5$
Électrodialyse	Tension électrique	Ions dissous	Petits sels, substances organiques (bactéries, virus etc.) et particules non-chargées	4-300

[Tirée de Belfort]

L'électrodialyse, un processus de séparation membranaire, est de plus en plus utilisée afin de récupérer les ions métalliques dans les déchets liquides des industries chimiques. Il y a migration des ions par application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes. Les ions positifs migrent vers la cathode (-) et les ions chargés négativement migrent vers l'anode (+). Les électrons sont véhiculés à l'aide d'un circuit externe de l'anode vers la cathode. Il est possible via une modification chimique d'induire à la membrane une certaine perméabilité entre des protons et des cations métalliques divalents (figure 1.7) [Tan *et al.*].

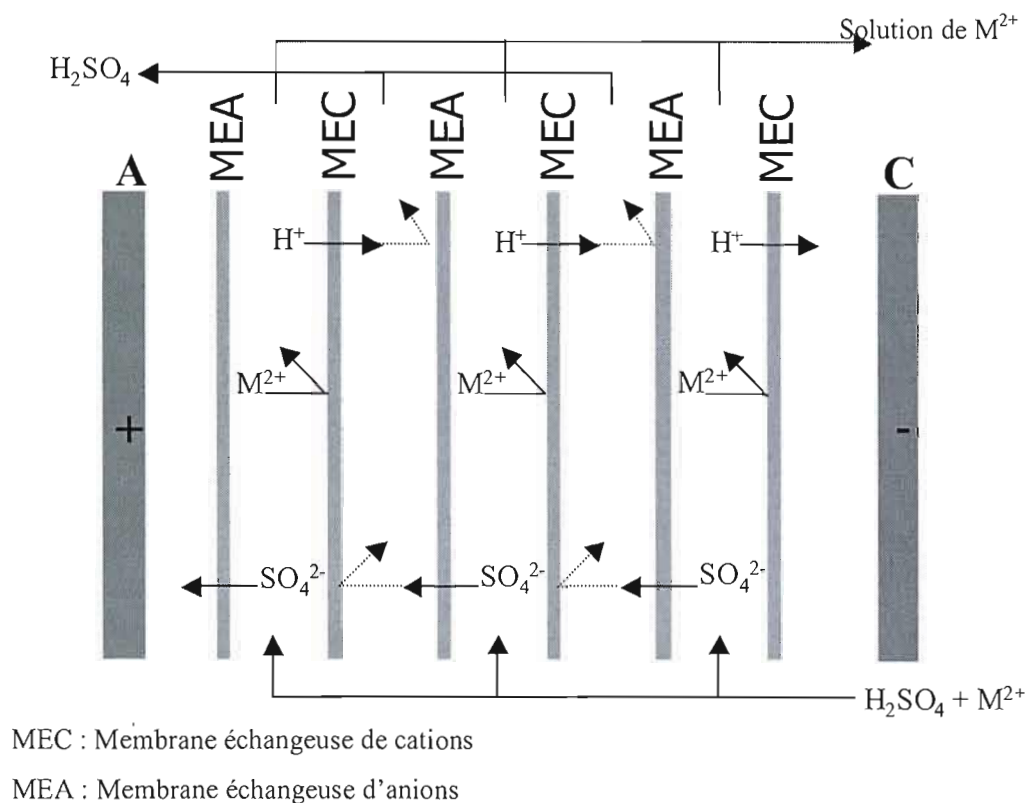


Figure 1.7 Schéma simplifié d'une cellule d'électrodialyse.

L'application la plus courante de l'électrodialyse est la désalinisation de l'eau. L'eau étant une source de vie, il est plus qu'important de pouvoir produire de l'eau potable à partir d'une eau qui ne l'est pas, surtout pour les régions arides comme l'Afrique du Sud ou le Sud-Ouest des États-Unis. Plusieurs organismes comme « the South African Council for Scientific and Industrial Research », « the Office of Saline Water » et « the Netherlands National Research Organization », durant les années 50, ont financé des programmes ayant pour but de produire des membranes, de l'équipement et des processus capables de générer de l'eau potable à faible coût. Une seconde application de l'électrodialyse est la récupération des nitrates contenus dans l'eau, sujet de pointe en Europe. Les nitrates proviennent en majorité de l'utilisation des fertilisants chimiques qui se déversent dans les rivières et s'infiltrent dans les nappes phréatiques. Certaines membranes échangeuses d'anions démontrent une sélectivité au transport des nitrates et cette sélectivité peut être accentuée par la présence dans

la membrane de groupements fonctionnels amines. L'utilisation de ces membranes échangeuses d'anions en électrodialyse peut contribuer à l'élimination des nitrates dans l'eau. Plusieurs usines à travers le monde produisent de l'eau potable par électrodialyse comme à Devonshire, Bermudes (2300 m³/jour), à Otami City, au Japon (200 m³/jour) ou à Suffolk, aux États-Unis (14000 m³/jour) [Davis et *al.*].

Quelques applications de l'électrodialyse sont présentées dans le tableau 1.5.

Tableau 1.5
Applications de l'électrodialyse

Récupération de NaCl de l'eau de mer
Élimination des nitrates de l'eau
Récupération de Ni(II) et de Zn(II) provenant des processus d'électroplaquage et de galvanisation
Récupération de sels d'acides organiques provenant de processus de fermentation
Récupération d'acides aminés provenant de protéines

[Tirée de Davis et *al.*]

Les industries minières au Canada sont soumises à plusieurs réglementations quant à leurs rejets comme le montre le tableau 1.6.

Tableau 1.6
Rejets mensuels maximaux permis en mg/l pour les industries minières au Canada en 2002

	Zn	Ni	Pb	Cyanure	Cu	As
Canada (2002)	0,5	0,5	0,2	1,0	0,3	0,5

[Tirée de www.ec.gc.ca/NOPP/DOCS/rpt/1mm9/1mmp-f.pdf]

1.4.2 Principe de fonctionnement d'une électrodialyse

La figure 1.7 montre un exemple d'un système d'électrodialyse avec des membranes échangeuses de cations pourvues d'une certaine permselectivité. Pour obtenir une telle permselectivité, une couche positivement chargée peut être déposée à la surface d'une MEC [Tan et *al.* et Chamoulaud et Bélanger, 2004, 2005]. Dans ces travaux, la membrane NEOSEPTA CMX[®] de la compagnie Tokuyama Soda a été utilisée (figure 1.8).

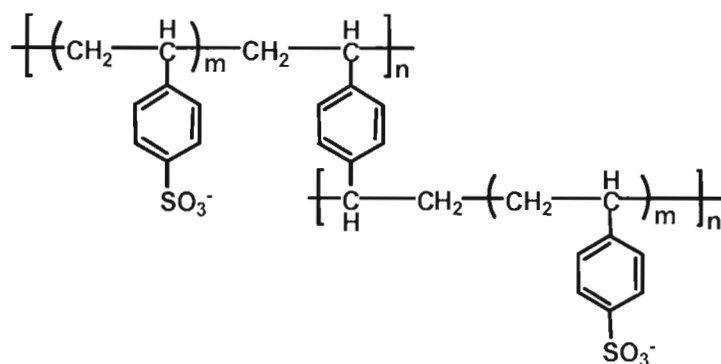


Figure 1.8 Structure de la membrane NEOSEPTA CMX[®]

Il s'agit d'une membrane non fluorée dont les co-ions sont des anions SO_3^- comme le Nafion[®]. Ceux-ci sont cependant liés à la masse de la membrane par des groupements aromatiques. La membrane non hydratée a une épaisseur de 144 μm [www.membrane.uns.edu.au/imstec03/content/papers/GLC/imstec229.pdf.com].

Avec de telles membranes, lorsqu'un courant circule dans un système électrochimique, les cations migrent vers la cathode et les anions se déplacent vers l'anode. La couche chargée positivement bloque (par répulsion/attraction électrostatiques) les cations métalliques bivalents et laisse migrer les cations monovalents au travers de la MEC vers la cathode. Il est possible, à l'aide de l'électrodialyse, d'obtenir des solutions de M^{2+} et de H_2SO_4 purifiées à partir d'une solution de H_2SO_4 et M^{2+} comme montré à la figure 1.7. Les ions H_3O^+ ont un rayon ionique plus grand que Zn^{2+} , Na^+ et K^+ . La délocalisation de la charge

est plus grande pour H_3O^+ . Pour Zn^{2+} , la charge est plus élevée et son rayon ionique est plus petit. Na^+ et K^+ représentent des cas intermédiaires. La densité de charge est donc plus élevée. Lorsque la densité de charge est plus élevée, la sphère de solvation de l'ion est plus grande. La mobilité ionique de l'ion est plus petite. Pour ces deux raisons, dans le cas d'une membrane parfaitement permselective, les ions Zn^{2+} seront repoussés par une couche chargée positivement greffée sur la membrane.

1.4.3 Problématique de l'électrodialyse

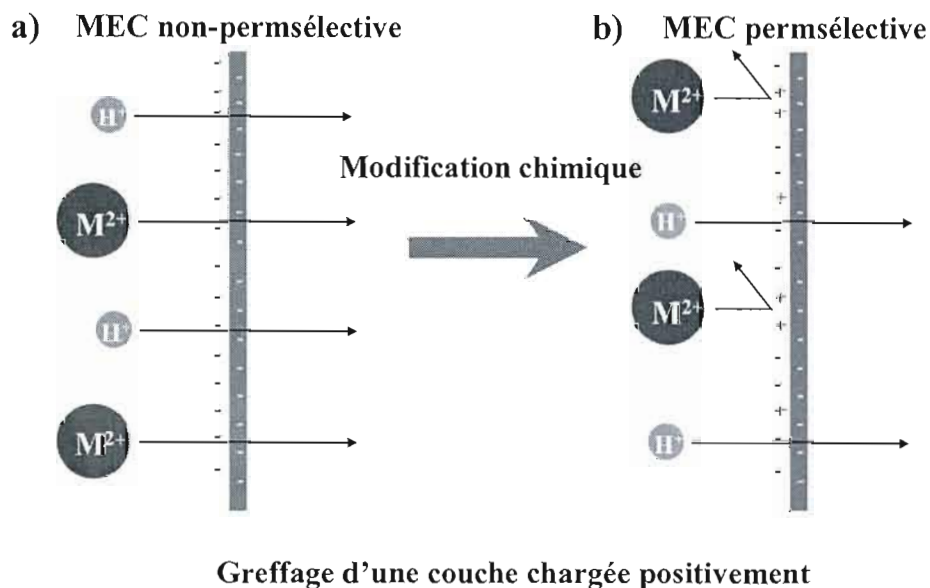


Figure 1.9 Problématique de l'électrodialyse.

La problématique majeure pour l'utilisation de la membrane de Nafion[®] pour des procédés d'électrodialyse est son manque de permselectivité (figure 1.9a). La figure 1.9b représente le cas d'une membrane polymère permselective.

La membrane de Nafion[®] ne permet pas de bloquer sélectivement les ions métalliques bivalents par rapport aux cations monovalents en solution, conduisant à une très faible efficacité de séparation et de récupération des métaux.

1.5 Objectifs du projet de recherche

L'objectif principal de ce projet consiste à modifier une membrane de Nafion[®] afin d'en améliorer les performances pour deux applications distinctes. Premièrement, la membrane de Nafion[®] devra, après modification, démontrer un taux de fuite en méthanol minimal, ceci afin de diminuer la perte en combustible qui est une des principales causes d'inefficacité des DMFCs. Il est important de spécifier que la modification doit affecter le moins possible la conductivité ionique de la membrane. Ce type de membrane n'est présentement pas disponible sur le marché. Deuxièmement, la membrane de Nafion[®] doit, via le greffage d'une couche chargée positivement, démontrer une bonne permselectivité entre les ions métalliques bivalents et les protons. Ceci permettrait l'obtention de solutions purifiées en ions métalliques et de recueillir les métaux avec une plus grande efficacité lors d'électrodialyses. La caractérisation de la membrane de Nafion[®] modifiée permettra d'évaluer l'effet de la modification chimique sur le transport du méthanol et sur la sélectivité du transport des protons par rapport aux ions métalliques bivalents, Zn^{2+} .

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Les produits chimiques, les appareils d'analyse et les logiciels utilisés

De l'eau Nanopure (18 M Ω) a été utilisée pour la préparation de toutes les solutions. Les produits chimiques, les appareils d'analyse et les logiciels utilisés sont présentés dans les tableaux 2.1, 2.2 et 2.3.

Tableau 2.1
Liste des produits utilisés

Produit	Fournisseur	Pureté et teneur
Nafion 117 ^(®)	E.I. Dupont	x
NaCl, chlorure de sodium	BDH	A.C.S.
Et ₄ NCl•xH ₂ O, chlorure de tétraéthylammonium hydraté	BDH	A.C.S.
H ₂ SO ₄ , acide sulfurique	Fisher Scientific	A.C.S.
ZnSO ₄ •7H ₂ O, sulfate de zinc heptahydraté	Anachemia	A.C.S.
ACN, acétonitrile	EMD	A.C.S.
C ₆ H ₅ CH ₃ , toluène	EMD	A.C.S.
DMF, N,N-diméthylformamide	EMD	A.C.S.
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ , N,N diméthyléthylènediamine	Aldrich	95 %
SOCl ₂ , chlorure de thionyle	BDH	99,5 %
CH ₃ OH, méthanol	EMD	A.C.S.
DMSO, diméthylsulfoxyde	EMD	A.C.S.
NaOH, hydroxyde de sodium	Anachemia	A.C.S.
H ₂ O ₂ , peroxyde d'hydrogène	EM Science	A.C.S.
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ NH ₂ , isoamylamine	Aldrich	99 %
HCl, acide chlorhydrique	Fisher Scientific	A.C.S.
LiCl, chlorure de lithium	Anachemia	A.C.S.
NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H, acide sulfanilique	BDH	A.C.S.
Solution standard 1000 ppm Na ⁺	BDH	1000 ppm
Solution standard 1000 ppm Zn ²⁺	Aldrich	985 µg/ml de Zn dans 1 % p/p HCl
C ₈ H ₅ KO ₄ , Biphtalate de potassium	BDH	A.C.S.
HNO ₃ , acide nitrique	EMD	A.C.S.
AgNO ₃ , nitrate d'argent	Fisher	A.C.S.
KSCN, thiocyanate de potassium	EMD	A.C.S.

Tableau 2.2
Liste des appareils utilisés

Appareil	Modèle	Fabricant
Bain à ultrasons	Ultrasonic Cleaner B3-R	Cole-Parmer
Bain à ultrasons	FS30	Fisher Scientific
Balance ($\pm 0,01$) g	PJ3000	Mettler
Balance ($\pm 0,0001$) g	AB204-S	Mettler Toledo
Potentiostat / Galvanostat	M273 et 263A	EG&G Princeton Applied Research (PAR)
Spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme	Atomic Absorption Spectrophotometer SpectrAA 220FS	Varian
Polisseuse	Metaserv Grinder Polisher	Buehler
Micromètre digital	156-101	Mitutoyo
Système de purification d'eau	NANOpure II	Sybron/Barnstead
Multipotentiostat	1470	Solartron
Titrateur électronique	785 DMP Titrino	Metrohm
Agitateur magnétique	728	Metrohm
Étuve thermostatée	1415M	VWR International
Spectrophotomètre infrarouge	Nicolet Avatar 370 CsI	Thermo Electron Corporation
XPS	220i-XL	VG Escalab
Microscope électronique à balayage	S-4300SE/N (VP-SEM)	Hitachi
Microscope électronique à balayage	S-2300	Hitachi
Analyseur thermogravimétrique	Exstar 6000 TG/DTA 6200	Seiko Instruments Inc.

Tableau 2.3
Liste des logiciels utilisés

Logiciel	Éditeur
CorrView 2 et CorrWare 2	Scribner Associates Inc.
OriginPro 7,0	Microcal [®] Software Inc.
Omnice 6,0	Thermo Electron Corporation
CasaXPS version 2,2,73	Neal Fairley
Varian SpectrAA	Varian
Adobe Photoshop 5,0	Adobe

2.2 Modification des membranes de Nafion[®]

2.2.1 Pré-traitement des membranes de Nafion[®]

Le pré-traitement est nécessaire pour éliminer toutes traces de métaux, d'ions métalliques et d'impuretés organiques dans la membrane de Nafion[®] [Munichandraiah et *al.*]. Le pré-traitement de la membrane de Nafion[®] est effectué comme suit [Zawodzinski et *al.*, 1991] :

- Placer la membrane dans 1 litre de H₂O₂ 3 % v/v à ébullition pendant 1 h et demie pour oxyder les métaux et les impuretés organiques ainsi que nettoyer la membrane de Nafion[®].
- Placer la membrane dans 1 litre d'eau Nanopure à ébullition pendant 1 h pour rincer l'électrolyte polymère.
- Placer la membrane dans 1 litre de H₂SO₄ 0,5 M à ébullition pendant 1 h pour une saturation en protons et enlever les impuretés métalliques et ioniques.
- Placer la membrane dans 1 litre d'eau Nanopure à ébullition pendant 1 h pour enlever l'excès d'acide de la membrane de Nafion[®].
- Immerger la membrane échangeuse de cations dans le solvant organique de stockage (toluène, acétonitrile ou N,N-diméthylformamide) et effectuer pendant 5 minutes un nettoyage au bain à ultrasons.
- Stocker la membrane dans le solvant organique de modification (toluène, acétonitrile ou N,N-diméthylformamide) pendant une semaine.

Une agitation constante est obtenue à l'aide d'un barreau magnétique et d'une plaque agitatrice pendant tout le traitement.

2.2.2 Modification chimique des membranes de Nafion[®]

Le montage utilisé pour la modification chimique du Nafion[®] est montré à la figure 2.1.

Il est important de noter qu'une seule membrane de Nafion[®] d'environ 30 cm² est modifiée à la fois. Deux colonnes de Vigreux successives sont nécessaires ainsi qu'un ballon à fond rond de 100 ml. À cause d'une forte réactivité et toxicité de certains réactifs employés, toutes les réactions de modification doivent être effectuées sous une hotte.

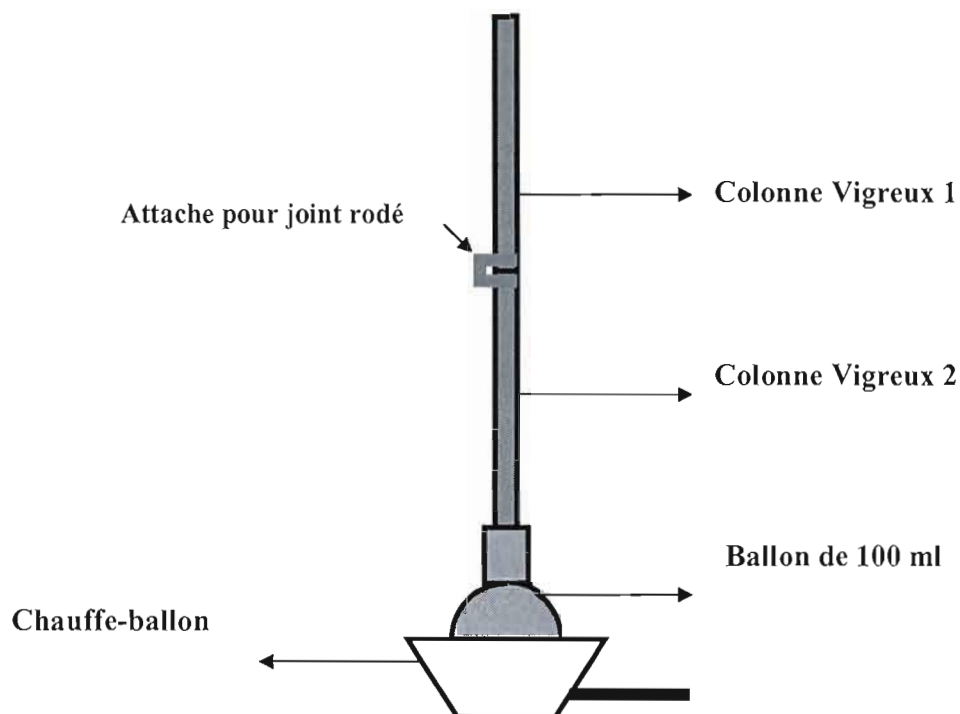


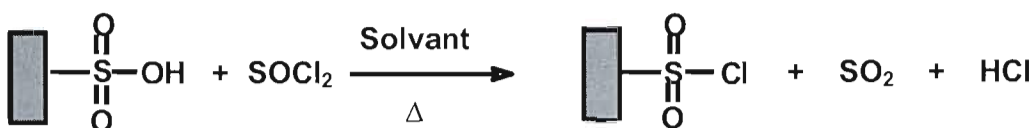
Figure 2.1 Montage utilisé pour la modification chimique des membranes de Nafion[®].

Les étapes de la modification sont les suivantes :

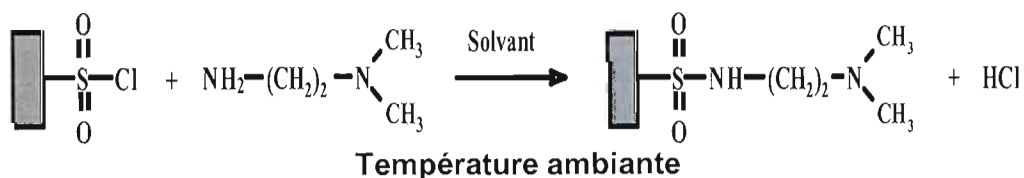
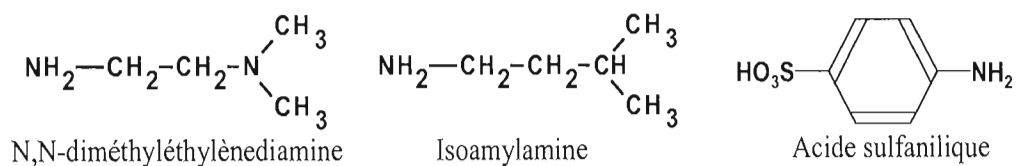
Chlorosulfonation à reflux avec SOCl₂ 20 % v/v dans le solvant de stockage (toluène, acétonitrile ou N,N-diméthylformamide) pendant la durée souhaitée. La température à laquelle s'effectue la réaction se situe autour des points d'ébullition des solvants de

modification utilisés soit 153 °C pour le DMF, 111 °C pour le toluène et 82 °C pour l'ACN. Le fait d'effectuer la réaction de chlorosulfonation à reflux avec le chlorure de thionyle dans le toluène provient des études de M. Gwenaél Chamoulaud qui a démontré que la réaction était efficace sur la membrane Neosepta CMX[®] [Chamoulaud et Bélanger, 2004, 2005]. Puisque cette réaction est efficace avec ces réactifs, les caractérisations chimiques ont été axées sur la forme finale des membranes de Nafion[®] modifiées.

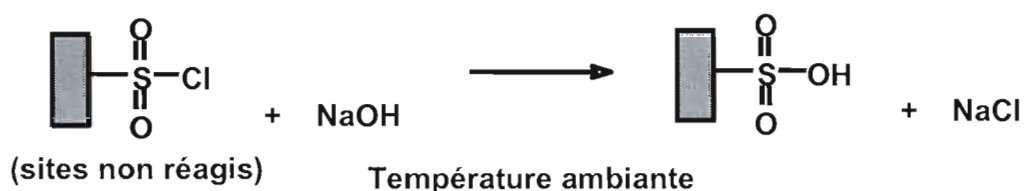
L'acétonitrile, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et le toluène, ainsi que différentes formes de départ de l'électrolyte polymère (Nafion[®]-H⁺, Nafion[®]-Na⁺ et Nafion[®]-Et₄N⁺), ont été utilisés afin d'étudier l'influence de ceux-ci sur les propriétés de la membrane.



- Amination avec la N,N-diméthyléthylènediamine, l'isoamylamine ou l'acide sulfanilique à 10 % v/v, 20 % v/v ou 30 % v/v dans le même ballon préalablement rincé trois fois au solvant de modification (toluène, acétonitrile, N,N-diméthylformamide ou diméthylsulfoxyde) pendant la durée souhaitée.

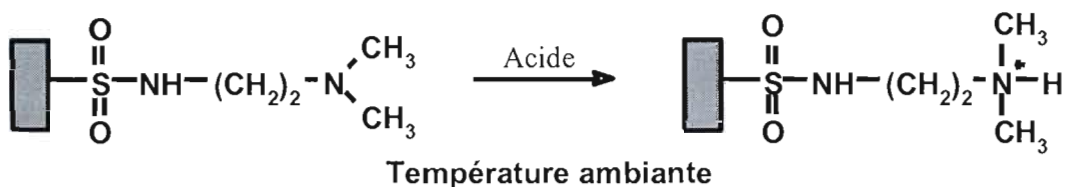


- Réhydratation et stabilisation de la membrane modifiée dans une solution de NaCl 0,6 M pendant 15 min aux ultrasons.
- Hydrolyse dans une solution NaOH 1 M pendant 24 h sous agitation constante.
-



- Stockage de la membrane pour une semaine dans une solution H_2SO_4 0,5 M

N.B. Un conditionnement dans NaCl 1 M ou Et_4NCl 1 M est effectué entre le pré-traitement et la modification chimique, pendant 48 h.



2.3 Caractérisation des membranes de Nafion[®]

Il est important de spécifier que la modification chimique des membranes est suivie d'un traitement aux ultrasons pendant 5 minutes dans H_2SO_4 0,5 M et d'un stockage dans H_2SO_4 0,5 M pour un minimum d'une semaine avant toute caractérisation. Toutes les membranes modifiées ont été préalablement pré-traitées. Les membranes de Nafion[®] non-modifiées ont été pré-traitées et par la suite directement stockées pendant un minimum d'une semaine dans H_2SO_4 0,5 M avant toute caractérisation.

2.3.1 Épaisseur

L'épaisseur de l'électrolyte polymère a été déterminée avec le micromètre digital de Mitutoyo Corporation (figure 2.2). Cet appareil peut être ajusté par rapport à la pression appliquée entre 0,25 et 2,5 N. La calibration doit être effectuée le plus souvent possible avec la pression utilisée.

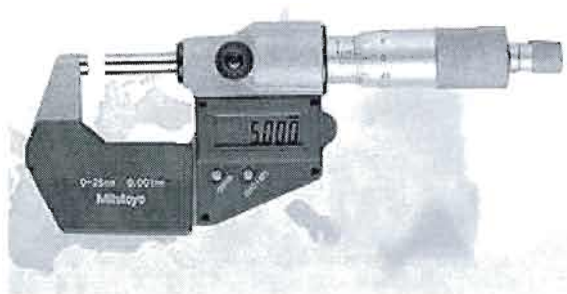


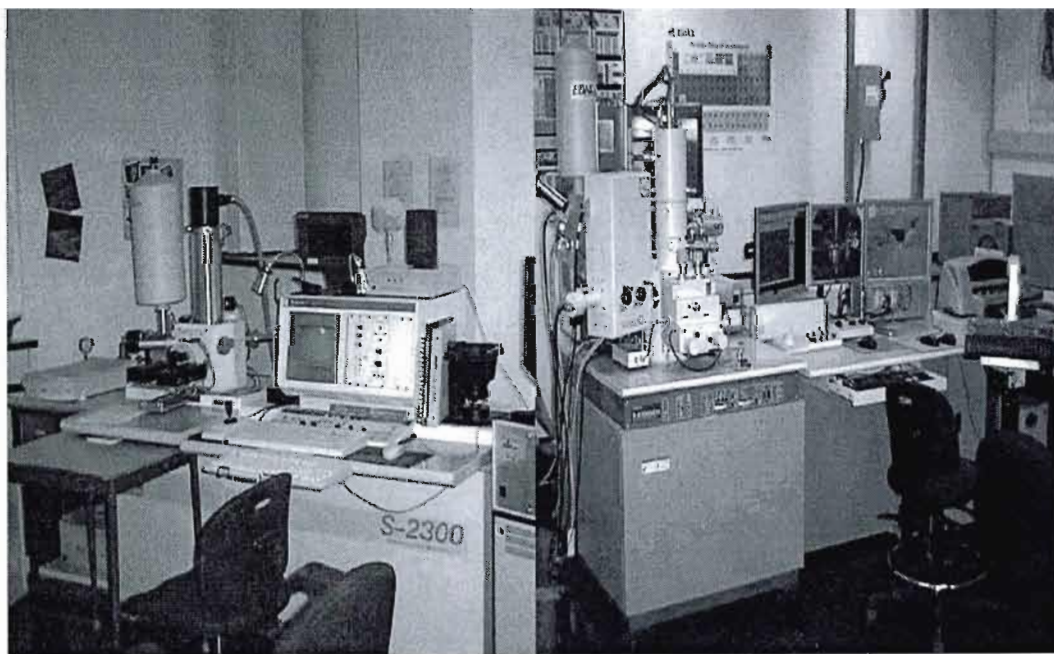
Figure 2.2 Micromètre digital (modèle 156-101) de Mitutoyo Corporation.

La pression utilisée a été fixée à 0,5 N pour toutes les prises de données. Pour des pressions inférieures, l'écart-type sur les mesures est doublé. Pour les pressions plus fortes, la membrane de Nafion[®] est tout simplement écrasée et une valeur inférieure à l'épaisseur réelle est alors obtenue. Un minimum de dix mesures de l'épaisseur ont été effectuées à plusieurs endroits de la membrane afin d'obtenir la valeur la plus précise possible. La membrane échangeuse de cations est hydratée pendant les mesures mais séchée légèrement avec un papier absorbant.

2.3.2 Microscopie électronique à balayage

Avant l'analyse, la membrane de Nafion[®] est conditionnée pendant 24 h dans HCl 1 M. Ensuite, celle-ci est rincée à l'eau Nanopure et séchée à température ambiante pendant 24 h en présence de desséchant sous vide primaire constant.

Le Nafion[®] à l'état sec n'est pas conducteur et il est nécessaire d'ajouter une mince couche d'or sur la surface à analyser pour le rendre conducteur. Dans le microscope électronique à balayage Hitachi (modèle S-2300), le vide est maintenu à 1×10^{-5} Torr (10^{-4} Pa). Le microscope électronique à balayage Hitachi S-4300E/N (VP-SEM) peut analyser les échantillons huileux, humides et non-conducteurs (figure 2.3). La charge de surface provoquée par la présence d'ions négatifs est neutralisée par la réaction de ceux-ci avec les ions positifs produits par la collision entre les électrons et les molécules d'air ou de gaz introduits dans la chambre d'analyse. La gamme de pression se situe entre 10 et 1000 Pa.



(a)

(b)

Figure 2.3 Microscopes électroniques à balayage (a) Hitachi S-2300 et (b) Hitachi S-4300E/N.

Les électrons sont émis par une cathode et interagissent avec l'échantillon, ce qui produit des signaux, les électrons secondaires. Il existe d'autres types de signaux détectés comme les électrons rétro-diffusés. La détection des électrons secondaires permet d'analyser

la topographie d'une surface donnée comme celle de la membrane de Nafion[®]. Cette analyse a lieu près de la surface de l'échantillon à cause de la faible énergie de ces électrons. La répulsion entre le faisceau d'électrons primaires provenant du canon à électrons et les électrons des couches électroniques des atomes en surface du polymère permettent de produire les électrons secondaires. Le canon à électrons est constitué d'un filament de tungstène pour le microscope Hitachi S-2300 et est composé de ZrO/W pour le microscope Hitachi S-4300. Le détecteur est constitué d'une cage de Faraday, d'un photomultiplicateur et d'un scintillateur.

2.3.3 Analyse élémentaire

La membrane de Nafion[®] a été conditionnée dans HCl 1 M pendant 24 h. Ensuite, l'électrolyte polymère a été rincé, découpé et séché pendant 48 h en présence de desséchant sous vide primaire constant. La membrane de Nafion[®] n'a pas été utilisée pour aucune autre analyse afin de réduire le risque de contamination. L'instrument, Fisons Instruments SPA, modèle EA1108, permet de connaître la composition en éléments chimiques de la matière en fonction de l'azote, du carbone, de l'hydrogène et du soufre. L'échantillon est mis dans un four et est brûlé à haute température. Les gaz de combustion passent par la suite dans une colonne de séparation et la composition est finalement analysée par un détecteur à conductivité thermique.

2.3.4 Hydratation

Le taux d'hydratation (en %) peut être calculé à l'aide de l'équation 25 :

$$\text{Taux d'hydratation} = (m_{\text{hyd}} - m_s / m_s) \times 100 \quad (25)$$

où m_{hyd} est la masse de la membrane hydratée (g) et m_s est la masse de la membrane sèche (g).

La membrane de Nafion[®] est séchée pendant 72 h en présence de desséchant sous vide primaire constant. La pesée de la membrane échangeuse de cations non-hydratée est effectuée le plus rapidement possible pour éviter toute absorption d'eau provenant de l'atmosphère. Il est nécessaire, pour la pesée de la membrane hydratée, d'éliminer tout excès d'eau à la surface de la membrane de Nafion[®]. L'eau est absorbée à l'aide d'un papier filtre.

2.3.5 Capacité d'échange ionique

2.3.5.1 Titrage

La capacité d'échange ionique, CEI (mmole/g), se détermine comme suit par titrage :

$$CEI = ((M_{NaOH} \times V_{NaOH}) - (M_{NaOH} \times V_{NaOH, sln})) / m_s \quad (26)$$

où M_{NaOH} est la molarité du titrant (M), V_{NaOH} le volume nécessaire du titrant pour atteindre le point d'équivalence (ml), $V_{NaOH, sln}$ le volume nécessaire du titrant afin de neutraliser le blanc (ml) et m_s la masse de la membrane sèche (g).

La standardisation de la solution de NaOH est effectuée en triplicata avant chaque série d'analyse à l'aide du titrateur électronique représenté à la figure 2.4.

Une masse de biphtalate de potassium de 0,1 g dans 50 ml d'eau est utilisée pour la standardisation de la solution de NaOH 0,05 M. La membrane de Nafion[®] est protonée dans une solution de HCl 1 M pendant 24 h. Ensuite, la membrane est stockée dans une solution de NaCl 1 M pendant 24 h sous agitation constante pour effectuer l'échange ionique entre les H^+ et les Na^+ . La solution résultante est titrée avec la solution de NaOH 0,05 M standardisée. L'électrolyte polymère est ensuite séché à température ambiante en présence de desséchant sous vide primaire constant.



Figure 2.4 Titrateur électronique Metrohm 785 DMP Titrino et agitateur magnétique Metrohm 728.

2.3.5.2 Absorption atomique à flamme

La capacité d'échange ionique, CEI (mmole/g), mesurée par absorption atomique, se détermine comme suit :

$$CEI = (((C_{\text{échantillon}} \times F) \times 0,1 \text{ l}) / 22,98977) / m_s \quad (27)$$

où $C_{\text{échantillon}}$ est la concentration calculée de l'échantillon analysé (mg/l ou ppm), F le facteur de dilution, 0,1 l correspond au volume de l'échantillon réel, 22,98977 correspond à la masse molaire du sodium et m_s est la masse de la membrane sèche (g).

La membrane de Nafion[®] utilisée pour cette analyse a été nettoyée et stabilisée pendant 1 h dans HCl 1 M, 15 min dans l'eau Nanopure et 1 h dans NaCl 1 M, et ces étapes ont été répétées deux fois. La membrane de Nafion[®] a été par la suite immergée dans une solution NaCl 1 M pendant 24 h pour échanger les ions H⁺ afin d'obtenir le Nafion[®]-Na⁺. L'excès de NaCl est enlevé en effectuant un rinçage de 15 min à l'eau Nanopure. Les ions Na⁺ sont échangés avec les protons en immergeant la membrane échangeuse de cations pendant 24 h dans HCl 1 M. La membrane de Nafion[®] est par la suite séchée en présence de desséchant

sous vide primaire constant pendant 72 h à température ambiante. La concentration de Na^+ est déterminée par spectroscopie d'absorption atomique à flamme sous air / acétylène utilisant un spectromètre d'absorption atomique Atomic Absorption Spectrophotometer SpectrAA 220FS de Varian [Tan et al.]. Une droite d'étalonnage a été réalisée dans un domaine de concentration allant de 0 à 1,2 ppm Na^+ à partir d'une solution standard de 1000 ppm Na^+ . Les dilutions ont été effectuées à l'aide d'une solution de 1000 ppm Li^+ dans HCl 1 M afin de réduire les éventuelles interférences chimiques. La longueur d'onde a été fixée à 589,0 nm, la largeur de la fente à 0,5 nm et le courant de la lampe à 5 mA. Les échantillons résultant du processus d'échange ionique sont dilués 200 fois pour une quantification dans la zone de concentration d'étalonnage.

2.3.5.3 Titration de retour des ions chlorures en solutions acides

Un titrage de retour est effectué pour évaluer la contribution à la conductivité ionique des amines protonées en bout de chaînes et des protons fixés sur les ponts sulfonamides du greffage. Le protocole expérimental est le suivant :

- Placer la membrane de Nafion[®] dans une solution de NaCl 1 M pendant 24 h sous agitation.
- Placer la membrane de Nafion[®] dans une solution de HNO_3 1 M pendant 24 h sous agitation après avoir rincé abondamment la membrane à l'eau Nanopure pour éliminer l'excès de sel à la surface de l'électrolyte polymère.
- Retirer l'électrolyte polymère et le sécher pendant 48 h en présence de desséchant sous vide primaire constant.
- Peser la membrane échangeuse de cations à 0,1 mg près.
- Ajouter un excès de AgNO_3 0,1 M préalablement standardisé dans la solution de HNO_3 1 M (24 ml).
- Filtrer la solution afin d'éliminer la présence de précipité d'AgCl.
- Titrer l'excès de Ag^+ avec une solution de KSCN 0,1 M préalablement standardisée.

2.3.6 Analyse thermogravimétrique

La membrane de Nafion[®] a été préalablement traitée pendant 48 h dans HCl 1 M. Ensuite, l'électrolyte polymère a été découpé pour obtenir une masse comprise entre 5 et 7,5 mg. Les morceaux de la membrane de Nafion[®] sont séchés avec un papier absorbant avant l'analyse. L'échantillon est déposé dans une coupole de platine. Les analyses ont été effectuées sous un flux constant d'air avec un débit de 100 ml/min. Le programme de température utilisé est le suivant :

- Maintien à 25 °C pendant 2 min.
- Variation de 25 à 1 000 °C, à 10 °C / min.
- Maintien à 1000 °C pendant 10 min.

Le lavage de la coupole de platine s'effectue dans l'acide nitrique concentré à chaud pendant 10 min. La coupole de platine est rincée abondamment à l'eau Nanopure puis à l'acétone, et séchée à l'étuve pendant 15 min.

2.3.7 Spectroscopie du photoélectron-X

La spectroscopie du photoélectron-X permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. L'interaction de photons-X permet par l'apport d'énergie, dans certains cas, aux électrons autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique. Les électrons émis, sous l'effet des photons, sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques. Chaque élément chimique possède un spectre unique, ce qui permet d'analyser précisément la nature chimique des constituants d'une surface d'un matériau donné comme une membrane. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également effectuées à partir des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur des pics et sur l'aire sous les pics [<http://www-drecam.cea.fr/>]. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie en utilisant comme référence le carbone seul à 284.5 eV. Avant

l'analyse, la membrane de Nafion[®] a été conditionnée pendant 24 h dans HCl 1 M. L'électrolyte polymère a été par la suite rincé à l'eau Nanopure et séché à température ambiante pendant 36 h en présence de desséchant sous vide primaire constant. La membrane de Nafion[®] analysée n'a été soumise à aucune autre caractérisation pouvant exposer l'échantillon à d'éventuelles contaminations. Les mesures ont été effectuées à température ambiante et à une pression inférieure à 10^{-8} torr. Le système 220i-XL VG Escalab utilisé est équipé d'un analyseur hémisphérique et d'une anode d'Al ($K\alpha$ X-rays à 1486,6 eV) utilisé à 10 kV et 15 mA.

2.3.8 FTIR-ATR

La spectroscopie infrarouge permet d'analyser la surface et l'épaisseur d'une membrane de Nafion[®] d'un ordre de quelques μm . La membrane de Nafion[®] modifiée a été séchée pendant 48 h en présence de desséchant sous vide primaire constant. L'électrolyte polymère a été découpé selon les dimensions requises pour obtenir la surface de contact avec le cristal la plus importante possible. Le spectre infrarouge de l'air avant chaque mesure a été effectué pour le soustraire du spectre infrarouge de l'échantillon. Un détecteur DTGS et un cristal ZnSe 60° ont été utilisés. Des spectres infrarouges de 512 scans avec une résolution de 2 cm^{-1} entre 4000 et 500 cm^{-1} en mode mono faisceau ont été mesurés en triplicata pour chaque échantillon.

2.3.9 Conductivité ionique

Une cellule de téflon à deux compartiments de volumes égaux séparés par une membrane de Nafion[®] a été utilisée pour les analyses de conductivités ioniques (figure 2.5).

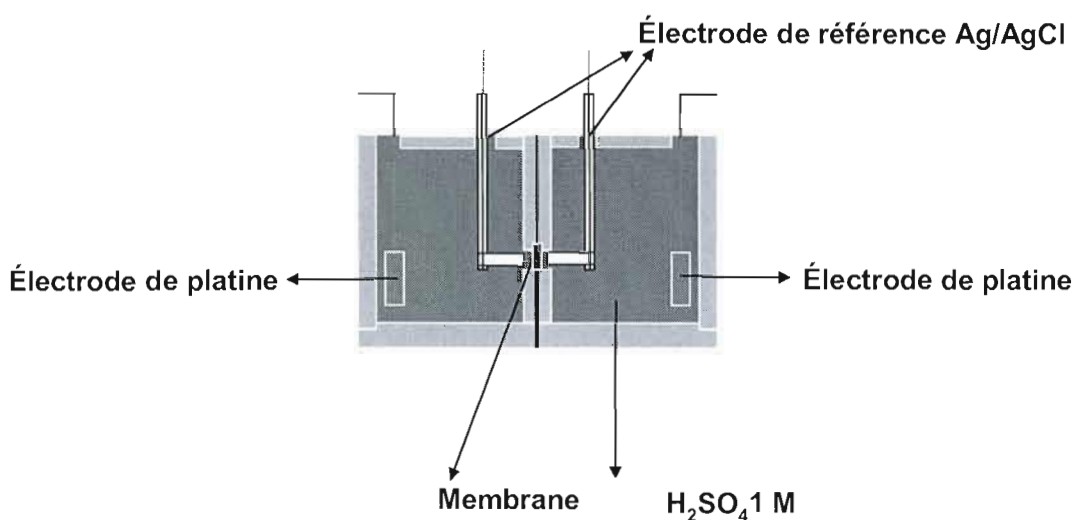


Figure 2.5 Schéma du montage utilisé pour effectuer les mesures de conductivités ioniques des membranes de Nafion[®]

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour mesurer la conductivité ionique en direction normale. La membrane peut être directement pressée entre deux électrodes ou totalement submergée en milieu acide dans une cellule où les électrodes ne sont pas directement en contact avec l'électrolyte polymère [Silva et *al.*].

Une technique à quatre électrodes est utilisée afin d'obtenir la résistance de la membrane de Nafion[®]. Deux électrodes de platine dont la surface géométrique est de 9 cm^2 sont utilisées pour la circulation du courant. Deux électrodes de référence Ag/AgCl sont maintenues à une distance constante et connue de la surface de la membrane de Nafion[®] lors des analyses à l'aide de capillaires de Luggin et d'un système de vis de précision. Une mesure de la conductivité ionique de la solution H_2SO_4 1 M est préalablement effectuée. La

conductivité ionique du système, qui comprend la membrane de Nafion[®] et l'électrolyte support, est ensuite mesurée [Silva et *al.*]. Il est possible par la suite de calculer la conductivité ionique de la membrane de Nafion[®] en faisant la différence entre la conductivité ionique de la solution et la conductivité ionique du système comprenant l'électrolyte polymère. La surface exposée de la membrane est de 0,442 cm².

La mesure de la différence de potentiel en fonction de la densité de courant entre les deux électrodes de platine placées de chaque côté de la membrane de Nafion[®] est effectuée. Un générateur effectue un balayage linéaire galvanodynamique du courant entre 0 et -0,01 A à une vitesse de 0,001 mA/s entre les deux électrodes de platine pendant qu'une lecture du potentiel entre les deux électrodes de référence Ag/AgCl s'effectue. La réaction nette de la cellule est l'électrolyse de l'eau qui produit de l'hydrogène gazeux à la cathode et de l'oxygène gazeux à l'anode à partir de l'électrolyte H₂SO₄ 1 M. Les conductivités ioniques ont été mesurées à température ambiante à l'intérieur d'une variation maximale de 2 °C. Les conductivités ioniques ont été mesurées en direction normale puisque la modification chimique apportée à la membrane de Nafion[®] testée est probablement anisotropique. La précision des mesures dépend de la distance entre les deux électrodes de référence et de la surface de la membrane de Nafion[®] puisque la solution contribue de façon importante à la résistance totale du système (entre 60-80 % de sa valeur totale). Une droite est obtenue d'après la loi d'Ohm selon laquelle $V_{ref} = IR_{cell}$.

La conductivité ionique en mS/cm peut se calculer comme suit :

$$\sigma = (1/(1/p_m - 1/p_s)) (\text{É/S}) \quad (28)$$

où σ est la conductivité ionique, É l'épaisseur de la membrane (cm), S la surface exposée de la membrane (0,442 cm²), p_s la conductivité absolue du système sans la membrane (S) et p_m la conductivité ionique absolue du système avec la membrane (S).

L'épaisseur de la membrane a été déterminée après chaque mesure de conductivité ionique, donc sous sa forme hydratée et protonée dans H₂SO₄ 1 M. Il est essentiel de tenir

compte de l'épaisseur hydratée de la membrane car celle-ci gonfle dans le plan x-y lorsqu'elle est submergée en milieu aqueux.

2.4 Évaluation du taux de fuite en Zn^{2+}

2.4.1 Électrodialyse

La cellule d'électrodialyse est construite en téflon et comporte deux compartiments séparés par la membrane de Nafion[®] dont la surface exposée est de $5,1 \text{ cm}^2$ (figure 2.6).

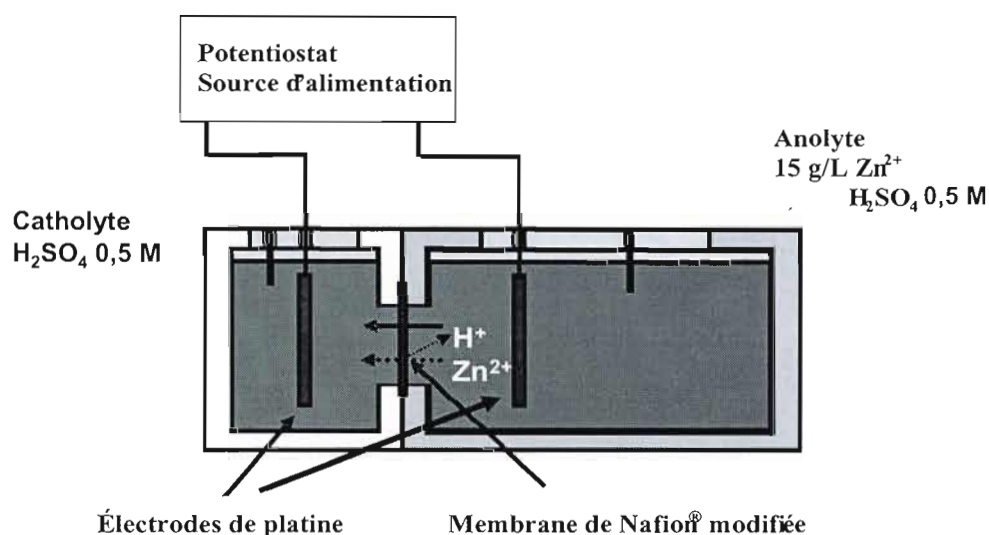


Figure 2.6 Cellule en téflon à deux compartiments utilisée pour les électrodialyses.

Le compartiment cathodique ne contient que l'électrolyte support, soit 33 ml de H_2SO_4 0,5 M, tandis que le compartiment anodique contient 150 ml de 15000 ppm Zn^{2+} / H_2SO_4 0,5 M. Deux électrodes de platine de 9 cm^2 sont utilisées pour le passage du courant. L'électrodialyse s'effectue sur une période de trois heures en appliquant une densité de courant de 50 mA/cm^2 . Les compartiments sont fermés et les solutions sont dégazées à l'azote durant la mesure. Après l'électrodialyse, il faut recueillir les solutions et noter les

volumes correspondants. L'analyse du contenu en Zn^{2+} des solutions, déterminé par absorption atomique, permet de calculer le taux de fuite en Zn^{2+} (en %) en utilisant l'équation suivante :

Taux de fuite en zinc =

$$((C_{\text{éc}} \times 8000) \times V_c) / (((C_{\text{éc}} \times 8000) \times V_c) + ((C_{\text{éa}} \times 20000) \times V_a))) \times 100 \quad (29)$$

où $C_{\text{éc}}$ est la concentration de l'échantillon cathodique (mg/l ou ppm), 8000 correspond au facteur de dilution cathodique, 20000 correspond au facteur de dilution anodique, $C_{\text{éa}}$ est la concentration de l'échantillon anodique (mg/l ou ppm), V_c le volume de la solution cathodique après l'électrodialyse (ml) et V_a le volume de la solution anodique après l'électrodialyse (ml).

2.4.2 Analyse du Zn^{2+} par absorption atomique à flamme

Une droite d'étalonnage a été obtenue pour des concentrations de 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,6, 0,8 et 1 ppm en Zn^{2+} dans 1 % H_2SO_4 . Lorsqu'un échantillon présente une concentration en dehors des limites de la droite d'étalonnage, il est nécessaire de diluer l'échantillon à nouveau. Des dilutions de 20000 fois et de 8000 fois sont nécessaires pour les échantillons anodiques et cathodiques, respectivement. Le taux de fuite en Zn^{2+} peut être par la suite calculé à partir des concentrations réelles et des volumes des compartiments anodique et cathodique. Un courant de 5 mA et une longueur d'onde de 213,9 nm ont été utilisés pour toutes les analyses avec le spectromètre d'absorption atomique SpectrAA 220FS de Varian.

2.5 Évaluation du taux de fuite en méthanol

2.5.1 Analyse du méthanol par VC

La voltampérométrie cyclique (VC) a été utilisée pour déterminer le taux de fuite en méthanol de la membrane de Nafion[®] modifiée. Une cellule en téflon à deux compartiments de volumes égaux séparés par l'électrolyte polymère a été utilisée pour les analyses (figure 2.7).

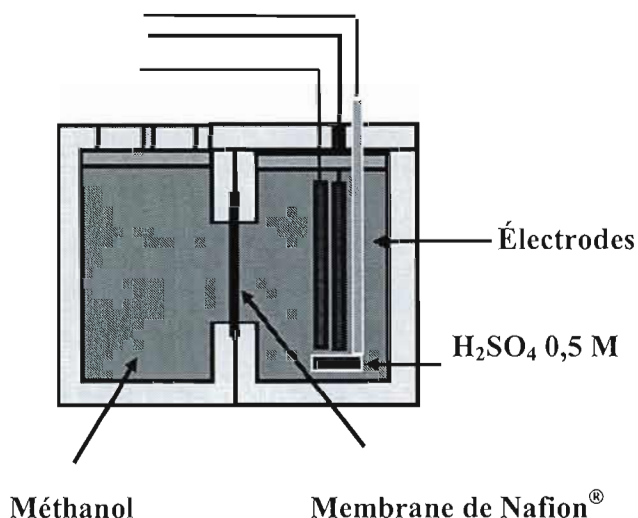


Figure 2.7 Schéma du montage utilisé pour la voltampérométrie cyclique et la détermination du taux de fuite en méthanol.

Une électrode de platine (1,6 mm de diamètre) est utilisée comme électrode de travail. L'électrode de platine doit être polie pendant 5 minutes avec de l'alumine 1 micron et soumise aux ultrasons pendant 5 minutes dans une solution 50 % v/v H₂SO₄ / eau Nanopure. La propreté de la surface de platine est assurée en effectuant plus de 100 cycles par VC dans H₂SO₄ 0,5 M entre -0,18 et 1,29 V vs Ag/AgCl avant d'ajouter le méthanol dans l'autre compartiment de la cellule. Il est possible de conclure à la propreté de la surface de platine en observant les pics d'adsorption et de désorption de l'hydrogène sur le platine et la forme générale du VC et de les comparer avec ceux de la littérature. Ils doivent être bien visibles [Ling et *al.*]. La contre-électrode est constituée d'un grillage de titane et l'électrode de

référence est une électrode Ag/AgCl. Le deuxième compartiment est rempli de 39 ml de méthanol. Le méthanol pur a été ajouté dans le compartiment sans électrode malgré le fait que la concentration optimale pour l'efficacité d'une pile à combustible serait située entre 1 et 2 M [Ramya et *al.*]. Cependant, une telle concentration ne permet pas une diffusion suffisamment importante et rapide de méthanol pour être détectée via l'oxydation du méthanol sur le platine du fait de l'évaporation du combustible (température d'ébullition de 64,7 °C, tableau 1.3). À de plus fortes concentrations, le taux de fuite en méthanol est plus important car le gradient de concentration entre les deux compartiments est plus grand, ce qui se traduit par des pics d'oxydation du méthanol sur le platine visibles et plus importants.

La procédure utilisée pour l'analyse de la concentration en méthanol dans la solution H_2SO_4 0,5 M est la suivante :

- Effectuer un circuit ouvert de 12 minutes.
- Imposer un potentiel de -0,18 V pendant 1 minute.
- VC (2 cycles à 50 mV/s) de -0,18 à 1,29 V vs Ag/AgCl.
- Effectuer un circuit ouvert d'un temps variable pour obtenir une réponse adéquate.

Le temps du second circuit ouvert peut être différent pour toutes les membranes. Si le taux de fuite en méthanol est nul après ce deuxième circuit ouvert, un troisième est effectué et ainsi de suite pour laisser le temps au méthanol d'atteindre les électrodes. Plusieurs taux de fuite en méthanol sont déterminés pour une même membrane. Les taux de fuite en méthanol présentés dans ce travail sont les moyennes de ces taux de fuite en méthanol.

2.5.2 Taux de fuite en méthanol et facteur de performance

Le taux de fuite en méthanol ($\text{mmole/s}\cdot\text{cm}^2$) est déterminé par l'équation suivante :

$$\text{Taux de fuite} = (1000 \times [\text{MeOH}]_{\text{moy}} \times V) / (t \times 60 \times A) \quad (30)$$

où $[\text{MeOH}]_{\text{moy}}$ est la concentration moyenne du méthanol (M), V est le volume du compartiment de l'analyte (0,039 l), t est le temps (min) et A l'aire de la membrane exposée au méthanol ($9,62 \text{ cm}^2$).

Une droite d'étalonnage est obtenue à l'aide de solutions dont la concentration varie entre 0,0025 et 1 M en méthanol pour chaque pic d'oxydation du méthanol. À l'aide de l'intensité de courant de chaque pic d'oxydation du méthanol et de chaque droite d'étalonnage correspondante, il est possible de mesurer une concentration en méthanol dans le compartiment où il n'y avait que H_2SO_4 0,5 M. À partir de ces deux concentrations, une concentration moyenne est calculée et par la suite le taux de fuite en méthanol est déterminé. Il est à noter que la concentration moyenne en méthanol est donc déterminée à l'aide de l'intensité des deux pics d'oxydation du méthanol du deuxième cycle des voltampérogrammes cycliques (optimisation de la corrélation entre la densité de courant et la concentration de méthanol par M. Gwenaél Chamoulaud) et que le temps correspond au temps cumulatif depuis le début de la mesure.

Puisque la conductivité ionique et le taux de fuite en méthanol constituent les deux principales propriétés de l'électrolyte polymère qui influencent la performance de la pile à combustible au méthanol, il est intéressant de comparer celles-ci sous la forme d'un facteur de performance.

Ce facteur de performance peut se calculer comme suit :

$$\text{Facteur de performance} = (\sigma_b / \sigma_a) / (\Delta_b / \Delta_a) \quad (31)$$

où σ est la conductivité ionique (mS/cm), Δ le taux de fuite en méthanol (mmole/s·cm²), a la membrane non-modifiée et b la membrane modifiée.

Le facteur de performance constitue une indication quant à l'utilisation possible des membranes de Nafion[®] modifiées dans une DMFC [Tricoli]. Un facteur de performance de 1 est obtenu par défaut pour la membrane de Nafion[®] non-modifiée. Un facteur de performance plus élevé indique que la modification chimique de l'électrolyte polymère entraîne une diminution plus importante du taux de fuite en méthanol que de la conductivité ionique, ce qui est souhaité.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Modification chimique des membranes de Nafion[®]

Les réactions impliquées lors des modifications chimiques avec la N,N-diméthyléthylènediamine sont données au chapitre 2 et sont inspirées des travaux antérieurs effectués dans notre laboratoire pour la modification d'une membrane Neosepta CMX[®] [Chamoulaud et Bélanger, 2004, 2005].

L'acétonitrile, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et le toluène, ainsi que différentes formes de départ de l'électrolyte polymère (Nafion[®]-H⁺, Nafion[®]-Na⁺ et Nafion[®]-Et₄N⁺), ont été utilisés afin d'étudier l'influence de ceux-ci sur les propriétés de la membrane. Trois agents d'amination ont également été utilisés lors des réactions de modification.

La N,N-diméthyléthylènediamine, l'isoamylamine et l'acide sulfanilique ont été utilisés pour démontrer l'effet de la charge de la fonction terminale de l'espèce greffée sur la perméabilité, la conductivité ionique et le taux de fuite en méthanol de l'électrolyte polymère modifié.

Lors de la chlorosulfonation, la membrane de Nafion[®] change de couleur. La membrane échangeuse de cations passe de transparente à noire opaque après 15 minutes de réaction à reflux dans le toluène comme montré à la figure 3.1.



Figure 3.1 Membrane de Nafion[®] modifiée.

Lors de la deuxième étape de la modification chimique, quelque soit l'agent d'amination, la membrane se décolore. La couleur varie en fonction du temps de chlorosulfonation mais aussi en fonction du solvant utilisé. La membrane demeure noire lorsqu'elle est modifiée dans le toluène mais il est possible de constater une gradation de cette couleur en fonction du temps de réaction. La membrane de Nafion[®] devient plus foncée pour des temps de réaction plus longs. Avec l'acétonitrile, la membrane se décolore et devient légèrement jaune quelque soit le temps de chlorosulfonation. Pour le diméthylformamide, la membrane reste incolore pendant tout le processus de modification.

Pour le DMF, la température à laquelle la chlorosulfonation s'effectue est près de 153 °C. Le chlorure de thionyle commence à se décomposer vers 140 °C. À cette température, une réaction violente du réactif entraînant une production de mousse se produit, ce qui est possiblement dû à la décomposition du chlorure de thionyle. La chlorosulfonation de la membrane est possiblement bloquée ou fortement ralentie ce qui pourrait expliquer le non changement des propriétés physico-chimiques de la membrane de Nafion[®] lorsqu'elle est modifiée dans le DMF. La température semble donc avoir un impact majeur sur cette réaction de chlorosulfonation. Avec le DMF, elle est possiblement trop élevée tandis que lorsque le toluène est utilisé comme solvant de modification (environ 111 °C), la réaction semble avoir lieu avec un rendement optimal. Avec l'ACN (environ 82 °C), la réaction ne semble pas être importante. La température n'est peut-être pas assez élevée pour obtenir une formation de ponts sulfonamides en grand nombre.

Lors de la modification chimique, la membrane de Nafion[®] conditionnée dans Et₄NCl 1 M reste complètement incolore tandis que le Nafion[®]-Na⁺, après modification, devient légèrement coloré.

La flexibilité et la résistance mécanique de la membrane de Nafion[®] varient en fonction des conditions de modification. Après avoir été modifié dans le toluène, le Nafion[®] est moins flexible et plus fragile que dans l'acétonitrile ou le diméthylformamide. Ces pertes de flexibilité et de résistance mécanique augmentent lorsque le temps de chlorosulfonation est plus long.

3.2 Épaisseur

Le tableau 3.1 montre la variation de l'épaisseur, mesurée avec le micromètre, de la membrane après conditionnement dans divers solvants.

Tableau 3.1
Épaisseur des membranes de Nafion[®] non-modifiées et conditionnées dans différents solvants

Membrane	Épaisseur (μm)
Nafion [®] non-modifié sec	187 \pm 2
Nafion [®] non-modifié hydraté	202 \pm 3
DMF	260 \pm 3
DMF/ACN	247 \pm 11
DMF/Tol.	215 \pm 5
ACN	201 \pm 9
ACN/Tol.	189 \pm 10
Toluène	175 \pm 2

DMF = diméthylformamide, ACN = acétonitrile et tol. = toluène. Ces membranes ont seulement été conditionnées pendant une semaine dans le solvant indiqué. Mélange de solvants 50/50 v/v.

L'épaisseur initiale de la membrane de Nafion[®] est de 187 μm comparativement à 175, 201 et 260 μm lorsqu'elle est conditionnée respectivement dans le toluène, l'acétonitrile et le diméthylformamide pendant plus d'une semaine. Les membranes exposées aux mélanges 50/50 (v/v) de ces solvants présentent des épaisseurs intermédiaires aux solvants purs. Ces

résultats s'expliquent par le gonflement ou la contraction plus ou moins importants de la membrane de Nafion® dans certains solvants. Il est possible de remarquer que la modification du plan x-y se traduit par une variation de l'épaisseur des membranes de Nafion® non-modifiées conditionnées dans le diméthylformamide, l'acétonitrile et/ou le toluène. La variation de l'épaisseur (taux de gonflement) est de 8 et 39 % respectivement pour conditionnement dans l'ACN et le DMF. Une tendance semblable a été observée par Doyle et *al.*, cependant la valeur absolue du taux de gonflement dans le DMF était plus élevée (83 %) que celle observée dans notre étude. Toutefois, il faut noter que Doyle et *al.* utilisaient la forme Li⁺ du Nafion® et non la forme H⁺. Les travaux de Gebel et *al.* ont montré que le nombre donneur du solvant constituait le paramètre le plus important pour la prise en solvant et pour l'augmentation de l'épaisseur de la membrane. Ceci montre l'importance de la donation électronique dans le phénomène de solvation [Doyle et *al.*].

La précision des mesures des épaisseurs a été évaluée en établissant l'épaisseur de la membrane de Nafion® telle que reçue et non-modifiée. Une valeur de 187 µm indique une précision adéquate du micromètre à une pression de 0,5 N si elle est comparée à la valeur de 183 µm de Barragan et *al.* La reproductibilité des mesures est également excellente avec des épaisseurs mesurées de 187, 188 et 186 µm lors de trois essais pour une membrane de Nafion® telle que reçue et non-modifiée. Le tableau 3.2 montre les épaisseurs de la membrane de Nafion® lorsqu'elle est modifiée avec la N,N-diméthyléthylènediamine.

Il y a une augmentation de l'épaisseur de la membrane de 175 (tableau 3.1) à 281 µm avec le temps de chlorosulfonation, lorsque la modification est effectuée dans le toluène. L'épaisseur ne semble pas être influencée par la concentration de l'amine (entre 10 et 30 % v/v) car celle-ci varie au maximum de 7 µm. L'épaisseur de la membrane de Nafion® modifiée dans différents solvants varie selon la même tendance en fonction du solvant que lorsque celle-ci est uniquement conditionnée dans ces solvants. Toutefois, l'épaisseur mesurée est supérieure lorsque la membrane est modifiée, comme le montre le tableau 3.2.

Tableau 3.2
Épaisseur des membranes de Nafion[®] selon différentes conditions de modification chimique

	$t_{\text{chloro.}}$ (h)	$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{amin.}}$ (%)	Épaisseur micromètre (μm)
Nafion[®] non-modifié hydraté	-	-	-	202
ACN	3	24	20	223
	6	24	20	222
	9	24	20	216
	24	24	20	225
DMF	3	18	10	276
DMF/ACN	3	18	10	235
DMF/Tol.	3	18	10	215
ACN	3	18	10	225
ACN/Tol.	3	18	10	221
Toluène	3	18	10	Impossible à déterminer
Toluène	0,25	24	20	220
	0,5	24	20	237
	1	24	20	250
	3	24	20	255
	6	24	20	236
	9	24	20	289
	24	24	20	281
ACN	3	18	30	224
Toluène	3	18	30	248

N.B. Chlorosulfonation avec 20 % v/v chlorure de thionyle. $t_{\text{chloro.}}$ = temps de chlorosulfonation. $t_{\text{amin.}}$ = temps d'amination, $C_{\text{amin.}}$ = concentration de l'agent d'amination, ACN = acétonitrile, DMF = diméthylformamide et tol. = toluène.

3.3 Microscopie électronique à balayage

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage ont également été utilisées afin de mesurer l'épaisseur de la membrane de Nafion[®] non-modifiée et de valider les mesures obtenues avec la méthode mécanique. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage sont montrées aux figures 3.2, 3.3, 3.4 et 3.5.

Il est possible de mesurer l'épaisseur de la membrane à partir d'une image d'une coupe transversale de l'électrolyte polymère. Ces analyses se sont avérées très précises en démontrant une épaisseur de (183 ± 1) μm pour la membrane de Nafion[®] non-modifiée comparativement aux (187 ± 2) μm obtenus avec le micromètre. Des épaisseurs de 185, 208 et 230 μm ont été mesurées par microscopie électronique à balayage pour des membranes modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans le toluène pour des temps de chlorosulfonation de 15 minutes, 1 heure et 24 heures. Ces épaisseurs étaient respectivement de 230, 250 et 281 μm en utilisant le micromètre. Il est donc vérifié que l'épaisseur de la membrane de Nafion[®] modifiée augmente avec le temps de chlorosulfonation. Ceci est en accord avec la méthode mécanique. Les épaisseurs mesurées par microscope électronique sont plus petites car elles sont effectuées sur des membranes sèches.

La microscopie électronique à balayage permet une étude de la morphologie et dans certains cas de la composition chimique d'un échantillon. Dans le cas des membranes de Nafion[®] modifiées, ces images serviront à mettre en évidence le greffage à la surface de l'électrolyte polymère. L'analyse a été effectuée avec un angle du faisceau incident de 60° pour le microscope Hitachi S-2300 et de 45° pour le microscope Hitachi S-4300 par rapport à la surface de l'échantillon. Cet angle a pour but d'augmenter l'effet de contraste et ainsi de mieux visualiser les différences de topographie et de relief entre les différentes membranes de Nafion[®].

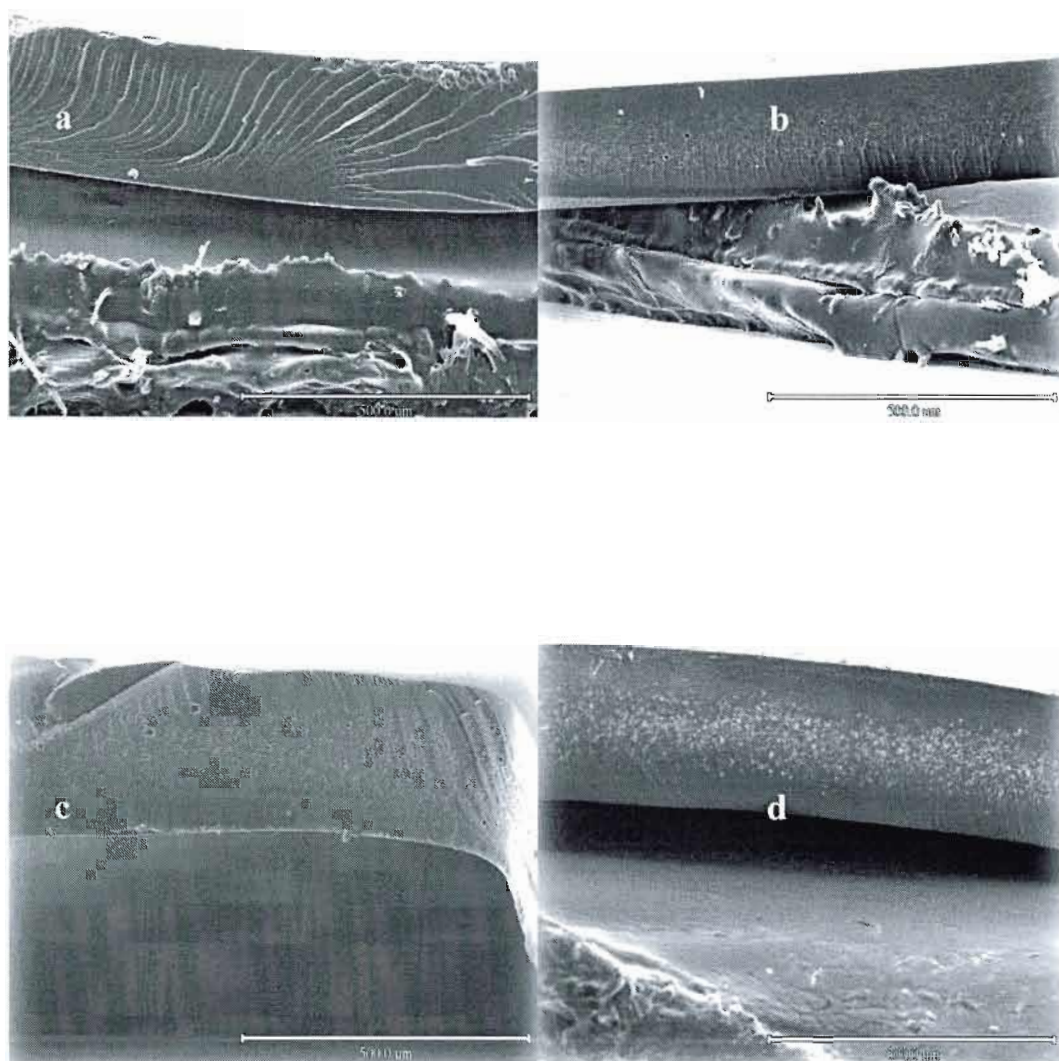


Figure 3.2 Images par microscopie électronique à balayage : (a) Coupe transversale après trempage dans l'azote liquide du Nafion[®] non-modifié (100X); (b) Coupe transversale après trempage dans l'azote liquide du Nafion[®] modifié selon les conditions : 15 min chlorosulfonation 20 % v/v suivie d'une amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 24 h dans toluène (100X); (c) 1 h chlorosulfonation et (d) 3 h chlorosulfonation.



Figure 3.3 Images par microscopie électronique à balayage : (a) Surface du Nafion[®] non-modifié (400X); (b) Surface du Nafion[®] non-modifié (4000X); (c) Surface du Nafion[®] modifié chimiquement selon les conditions suivantes : 24 h chlorosulfonation 20 % v/v suivie d'une amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 24 h dans le toluène (400X); (d) mêmes conditions (4000X).

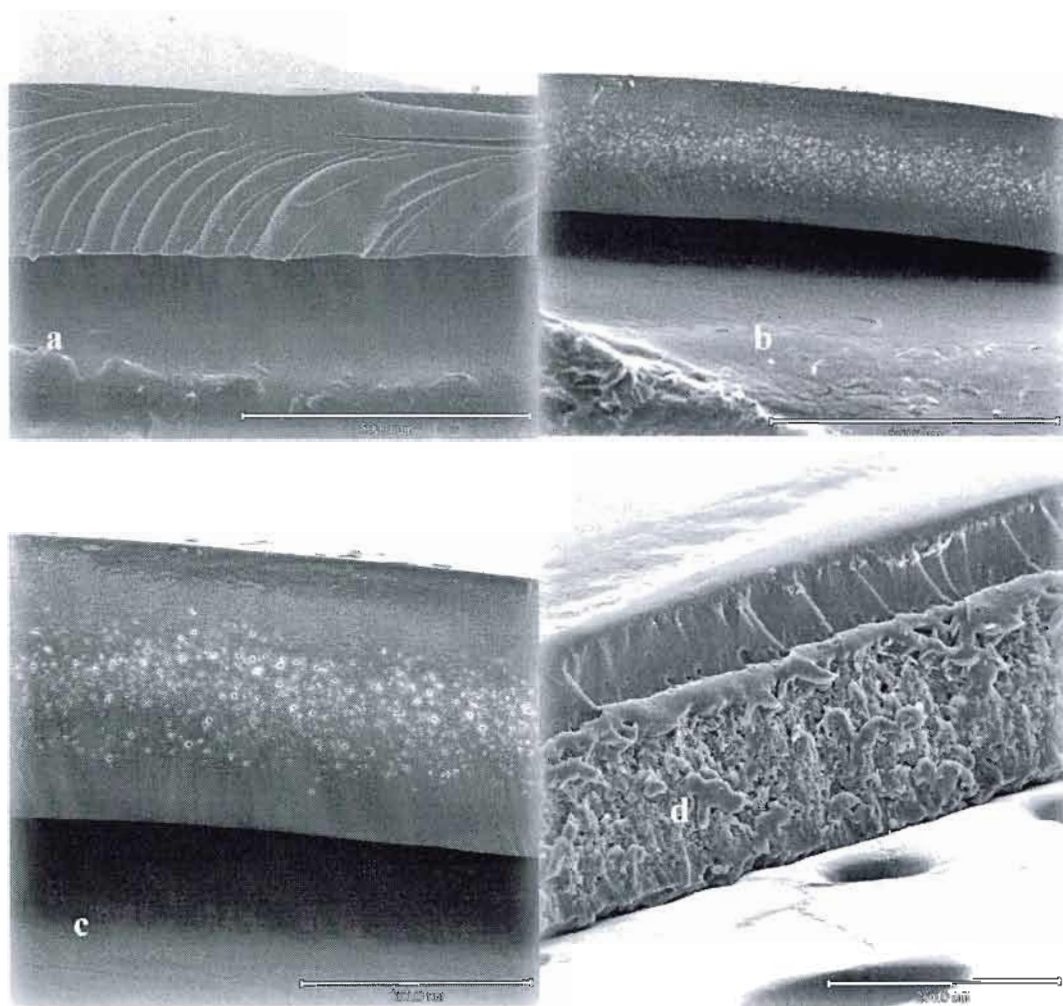


Figure 3.4 Images par microscopie électronique à balayage : (a) Coupe transversale après trempage dans l'azote liquide du Nafion[®] non-modifié (100X); (b) Coupe transversale après trempage dans l'azote liquide du Nafion[®] modifié chimiquement selon les conditions suivantes : 24 h chlorosulfonation 20 % v/v suivie d'une amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 24 h dans le toluène (100X); (c) mêmes conditions (200X); (d) Coupe transversale effectuée avec ciseau, mêmes conditions (200X).

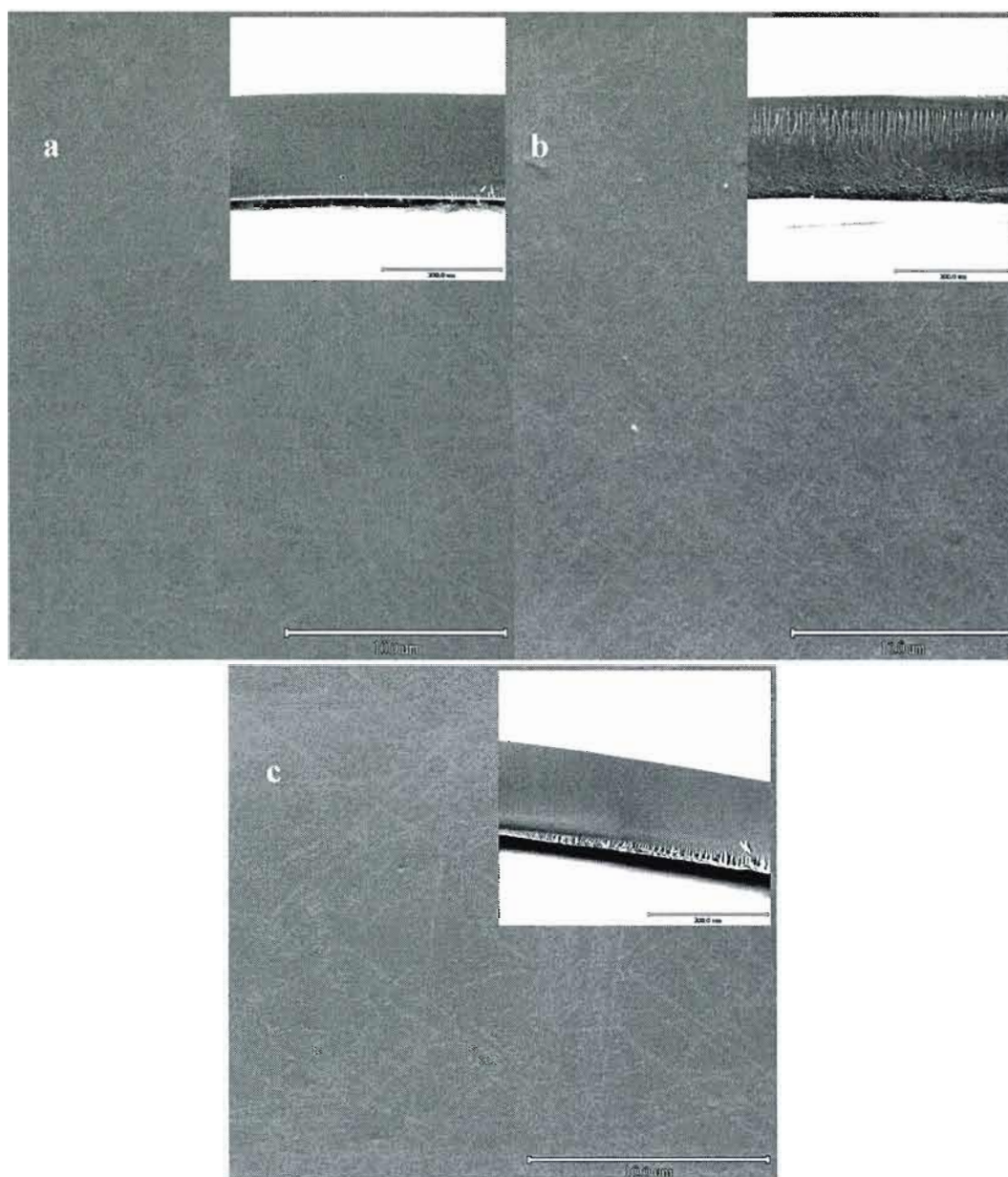


Figure 3.5 Images par microscopie électronique à balayage : (a) Nafion® modifié chimiquement dans le DMF selon les conditions suivantes : 3 h chlorosulfonation 20 % v/v suivie d'une amination avec 10 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 18 h (4000X); (b) mêmes conditions, dans le toluène (4000X); (c) mêmes conditions, dans l'ACN (4000X). Dans les encadrés : Coupe transversale après trempage dans l'azote liquide des membranes.

Il est possible de voir aux figures 3.3 et 3.5, que la modification n'entraîne aucune différence notable entre les topographies et les reliefs des différents électrolytes polymères malgré les conditions de modification extrêmes utilisées pour certaines membranes. Ceci indique que les différentes modifications chimiques affectent peu la surface de la membrane ou que celles-ci s'effectuent à l'intérieur de la membrane de Nafion®.

À la figure 3.4d, il est possible d'observer la coupe transversale effectuée au ciseau d'une membrane de Nafion® modifiée. L'image montre deux zones bien séparées. La présence d'une seconde zone peut être causée soit par la modification chimique, soit par une déformation de l'électrolyte polymère durant la préparation de l'échantillon pour l'analyse. En effet, l'utilisation du ciseau déchire et modifie l'apparence de la coupe transversale de la membrane analysée. Les autres images obtenues par microscopie électronique à balayage ne montrent pas cette deuxième zone distincte. La coupe transversale de ces membranes a été effectuée après un trempage de 2 à 3 minutes dans l'azote liquide afin d'obtenir une coupe nette et précise. L'apparition de pores ou de trous au milieu de l'électrolyte polymère suggère que la modification dans le toluène avec la N,N-diméthyléthylènediamine se produit majoritairement à l'intérieur et non à la surface des membranes de Nafion®. La modification chimique est de plus en plus importante avec l'augmentation du temps de chlorosulfonation puisque les pores semblent plus nombreux et de diamètre plus grand lorsque celui-ci augmente comme montré à la figure 3.2. Ce phénomène ne se produit pas avec les autres solvants utilisés (figure 3.5). La présence de pores ou de trous pourrait également provenir de la réaction du chlorure de thionyle (SOCl_2) avec l'eau restante à la suite du pré-traitement ou avec toluène car les composés aromatiques sont facilement sulfonés.

3.4 Taux d'hydratation

La perte de flexibilité et la diminution de la résistance mécanique peuvent être expliquées par la variation du taux d'hydratation des membranes de Nafion® en fonction du solvant utilisé lors de la modification chimique. Il est possible également que la perte de flexibilité et de résistance mécanique est une conséquence d'une perte de cristallinité des membranes de Nafion® suite aux traitements à hautes températures qu'elles ont subis. Le

tableau 3.3 montre que des taux d'hydratation moyens de l'ordre de 15, 20 et 40 % sont obtenus lorsque les membranes de Nafion[®] ont été modifiées respectivement dans le toluène, l'acétonitrile et le diméthylformamide.

Le taux d'hydratation pour la membrane de Nafion[®] non-modifiée se situe entre 34 et 38 % [Gil et *al.*]. Ce taux d'hydratation diminue jusqu'à 15 % après 15 minutes de chlorosulfonation. Cette valeur reste stable pour des temps de chlorosulfonation plus longs pour les membranes de Nafion[®] modifiées dans le toluène avec la N,N-diméthyléthylènediamine. L'augmentation du temps de chlorosulfonation permet un taux d'amination plus important et le caractère hydrophobe de la membrane augmente. La zone hydrophobe supplémentaire formée par les chaînes aliphatiques greffées et la diminution du nombre de groupements sulfonates de la membrane de Nafion[®] modifiée expliquent cette diminution du taux d'hydratation. L'épaisseur et le taux d'hydratation pour les membranes préalablement conditionnées dans NaCl 1 M ou Et₄NCl 1 M et modifiées dans le toluène ou l'ACN sont montrés au tableau 3.4.

Tableau 3.3
Taux d'hydratation des membranes de Nafion[®] selon différentes conditions de modification chimique

	$t_{\text{chloro.}}$ (h)	$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{amin.}}$ (%)	$T_{\text{hyd.}}$ (%)
Nafion[®] non-modifié hydraté	-	-	-	33
ACN	3	24	20	21
	6	24	20	20
	9	24	20	20
	24	24	20	20
DMF	3	18	10	41
DMF/ACN	3	18	10	25
DMF/Tol.	3	18	10	23
ACN	3	18	10	19
ACN/Tol.	3	18	10	17
Toluène	3	18	10	17
Toluène	0,25	24	20	15
	0,5	24	20	14
	1	24	20	13
	3	24	20	14
	6	24	20	16
	9	24	20	14
	24	24	20	18
ACN	3	18	30	17
Toluène	3	18	30	13

N.B. Chlorosulfonation avec 20 % v/v chlorure de thionyle. $t_{\text{chloro.}}$ = temps de chlorosulfonation, $t_{\text{amin.}}$ = temps d'amination, $C_{\text{amin.}}$ = concentration de l'agent d'amination, ACN = acétonitrile, DMF = diméthylformamide, tol. = toluène et $T_{\text{hyd.}}$ = taux d'hydratation.

Tableau 3.4
Épaisseur et taux d'hydratation de membranes de Nafion[®] modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine, l'isoamylamine ou l'acide sulfanilique

	$t_{\text{chloro.}}$ (h)		$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{amin.}}$ (%)	Agent d'amination	Épaisseur (μm)	$T_{\text{hyd.}}$ (%)
Nafion [®]	-		-	-	-	202	33
Toluène	0,25		24	20	Isoamylamine	220	13
	0,5		24	20		275	14
	1		24	20		274	15
	0,25		24	20		215	21
Toluène	1		24	20	Acide sulfanilique *	236	23
	N		3	18		214	78
Tol.	E		3	18	N,N- diméthyléthylènediamine	212	18
	N		3	18		209	19
ACN	E		3	18		219	51
	N		3	18			

*N.B. Chlorosulfonation avec 20 % v/v chlorure de thionyle. Sel de conditionnement : N = NaCl ou E = Et₄NCl·xH₂O. $t_{\text{chloro.}}$ = temps de chlorosulfonation, $t_{\text{amin.}}$ = temps d'amination, $C_{\text{amin.}}$ = concentration de l'agent d'amination, $T_{\text{hyd.}}$ = taux d'hydratation, ACN = acétonitrile, tol. = toluène et * = Amination effectuée dans le diméthylsulfoxyde.*

Lorsque la membrane est conditionnée dans NaCl 1 M, les taux d'hydratation sont respectivement de 78,0 et 19,3 % pour la modification chimique dans le toluène et l'ACN. Le conditionnement dans Et₄NCl 1 M pour le même ordre de solvants montre des taux d'hydratation de 18 et 51 %. Les taux d'hydratation sont inversés selon le solvant de modification. Il se peut que le rendement de la chlorosulfonation et de l'amination soit différent selon le sel de conditionnement et le solvant de modification utilisés.

Il est important de spécifier que la modification chimique des membranes est suivie d'un traitement aux ultrasons pendant 5 minutes dans H₂SO₄ 0,5 M et d'un stockage dans H₂SO₄ 0,5 M pour un minimum d'une semaine avant toute caractérisation, y compris les taux d'hydratation. Toutes les membranes modifiées ont été préalablement pré-traitées. Les membranes de Nafion[®] non-modifiées ont été pré-traitées et par la suite directement stockées pendant un minimum d'une semaine dans H₂SO₄ 0,5 M avant toute caractérisation. La membrane de Nafion[®] est séchée pendant 72 h en présence de desséchant sous vide primaire constant avant la mesure de la masse de la membrane sèche. La pesée de la membrane échangeuse de cations non-hydratée est effectuée le plus rapidement possible pour éviter toute absorption d'eau provenant de l'atmosphère. Il se peut cependant que le solvant de

modification reste emprisonné à l'intérieur des membranes ce qui contribue aux valeurs obtenues à la baisse des conductivités ioniques, des capacités d'échange ionique, des taux d'hydratation et des épaisseurs.

3.5 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques sous air sont montrées à la figure 3.6 pour la membrane de Nafion[®] non-modifiée avant et après conditionnement dans le toluène et à la figure 3.7 pour des membranes de Nafion[®] modifiées dans le toluène avec la N,N-diméthyléthylènediamine pour différents temps de chlorosulfonation.

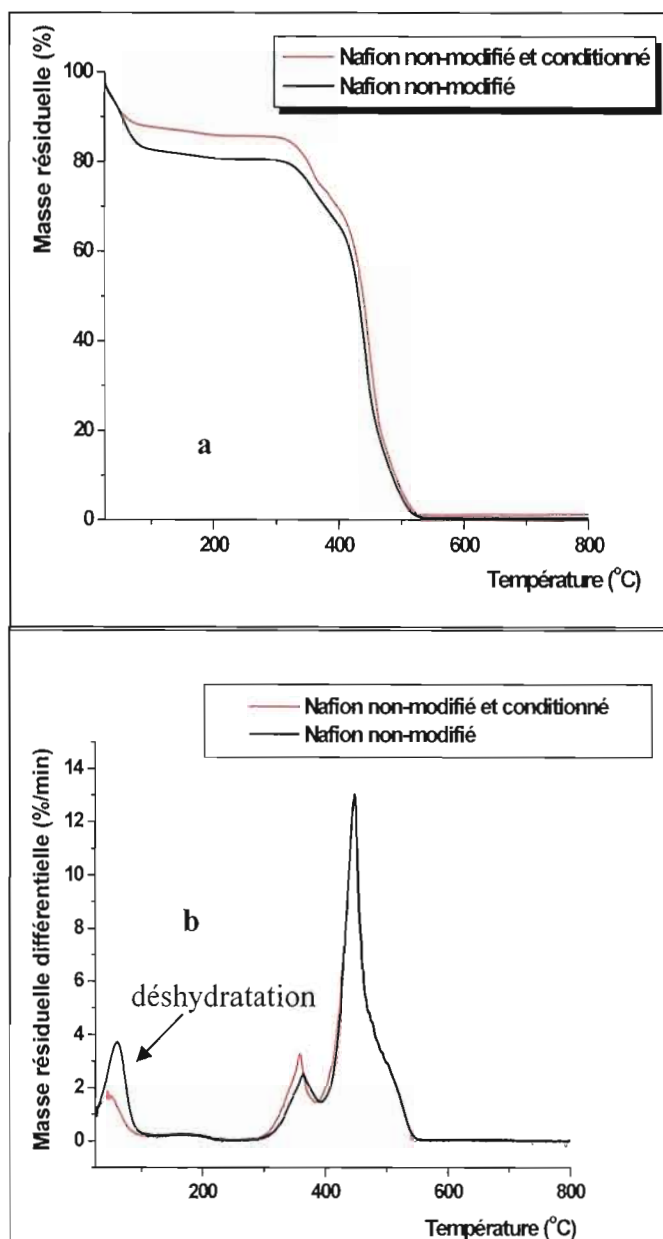


Figure 3.6 (a) Analyse thermogravimétrique (ATG) du Nafion[®] non-modifié avant et après conditionnement dans le toluène; (b) Analyse thermogravimétrique différentielle (ATGD).

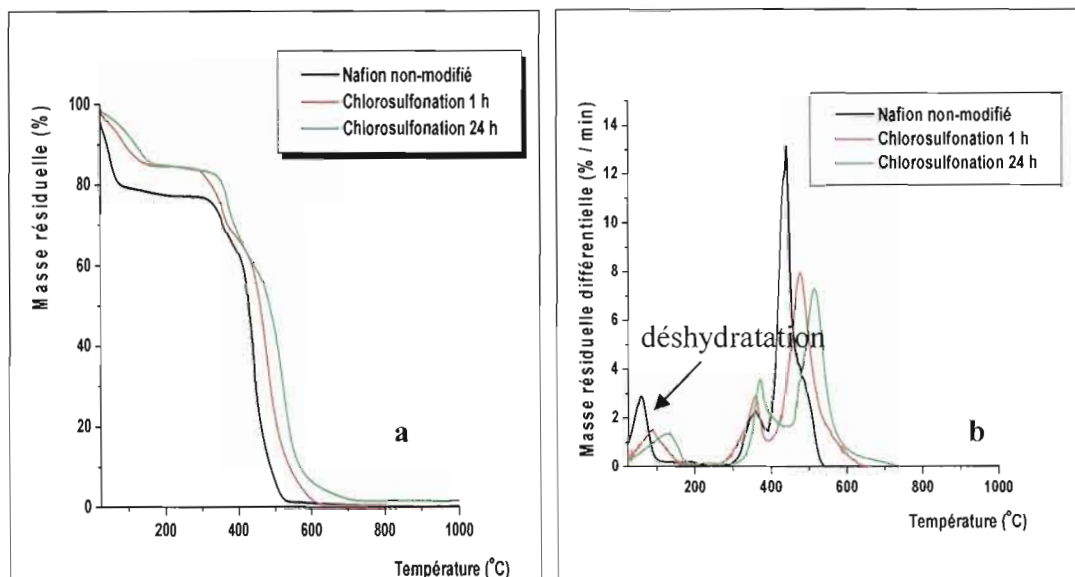


Figure 3.7 (a) Analyse thermogravimétrique (ATG) du Nafion[®] modifié chimiquement selon des temps de chlorosulfonation de 1 et de 24 h, et d'une amination de 24 h avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans le toluène; (b) Analyse thermogravimétrique différentielle (ATGD).

Les analyses thermogravimétriques permettent de distinguer trois phénomènes. Premièrement, selon la littérature, la déshydratation de la membrane modifiée est observée à basse température, inférieure à 180 °C (figure 3.7a et b) [Mukoma et *al.*, 2004]. La libération de cette eau résiduelle s'effectue entre 75 et 250 °C pour Samms et *al.*, et Deng et *al.* La figure 3.6a montre cette perte de masse associée à la déshydratation pour les deux membranes non-modifiées où l'une est conditionnée dans le toluène et l'autre est conservée en milieu aqueux. Cette déshydratation est complète vers 100 °C. Le conditionnement dans le toluène semble influencer le gonflement en milieu aqueux, la perte de masse étant plus petite. L'eau est donc présente en moins grande quantité dans la membrane conditionnée dans le toluène à cause de la rétraction dans le plan x-y associée à ce solvant. Lorsque le temps de chlorosulfonation augmente, la déshydratation de la membrane s'effectue à de plus hautes températures. Ceci pourrait être expliqué par l'emprisonnement de l'eau plus important du fait d'une modification plus poussée. L'évaporation serait alors plus lente et sur un domaine de température plus large. Cette première perte de masse pourrait également être associée à une perte de toluène ($T_{\text{ébullition}} = 111$ °C). Deuxièmement, vers 380 °C, il y aurait dégradation

de la zone ionique formée des groupements sulfonates [Tiwari *et al.*, Almeida *et al.*, Deng *et al.*, et Samms *et al.*]. Lors de la dégradation de la zone ionique de la membrane, le produit de décomposition SO_2 est formé à partir du lien C-S brisé du Nafion[®] [Deng *et al.*]. À la figure 3.6a, la deuxième perte de masse peut donc être associée à cette dégradation des groupements ioniques de la membrane.

Le conditionnement dans le toluène ne semble pas influencer trop (pic légèrement plus élevé dans le toluène) cette dégradation. Des changements importants sont observés au profil TGA suite à la modification chimique de la membrane de Nafion[®]. Lorsque le temps de chlorosulfonation augmente, le pic correspondant à la dégradation des groupements ioniques se déplace vers de plus hautes températures. Ceci pourrait être expliqué par la formation du lien sulfonamide lors des modifications chimiques, stabilisant la région ionique. Troisièmement, la dégradation du squelette fluorocarboné s'effectue au-delà de 450 °C [Mukoma *et al.*, 2004]. Une augmentation du temps de chlorosulfonation entraîne une dégradation du squelette fluorocarboné à une plus haute température. L'hypothèse d'une réticulation électrostatique entre un groupement sulfonate et une amine greffée est plausible mais non-vérifiée. L'utilisation du toluène ne semble pas influencer la stabilité de l'électrolyte polymère non-modifié selon la figure 3.6. Le gain de stabilité observé à la figure 3.7b devient plus important lorsque le temps de chlorosulfonation augmente. Ceci semble indiquer que la présence d'espèces greffées augmentent la stabilité du squelette fluorocarboné. Lors de la dégradation thermique du squelette fluorocarboné, plusieurs produits de décomposition sont formés à partir d'environ 400 °C comme du HF, SOF_2 , COF_2 , CO_2 , C_xF_y et $\text{C}_x\text{F}_y\text{O}_z$ [Deng *et al.*, et Samms *et al.*]. La dégradation thermique est influencée par l'incorporation d'ions ou de molécules dans la zone hydrophile de la membrane de Nafion[®] [Deng *et al.*, et Feldheim *et al.*]. D'après Feldheim *et al.*, la température de décomposition du Nafion[®] est inversement proportionnelle à la taille du contre-ion et cette décomposition est fortement influencée par l'interaction entre le contre-ion et le groupement sulfonate. Lorsque cette interaction est plus importante, la dégradation thermique s'effectue à de plus hautes températures. Une augmentation du temps de réaction entraîne la modification d'une plus grande quantité de groupements sulfonates et favoriserait la réticulation

électrostatique. Ceci se traduirait par une compensation plus importante des groupements sulfonates non-modifiés par les amines protonées greffées.

3.6 FTIR-ATR

La technique FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance) est une technique d'analyse de surface qui permet de sonder une épaisseur d'environ 10 μm [Lowry et Mauritz]. La spectroscopie infrarouge de surface a été utilisée pour confirmer la formation du pont sulfonamide lors des modifications chimiques. Pour cela, la comparaison des spectres infrarouges des membranes de Nafion[®] modifiées avec celui de l'électrolyte polymère non-modifié est essentielle.

La figure 3.8 et le tableau 3.5 montrent le spectre infrarouge du Nafion[®] non-modifié et l'assignation des bandes d'absorption infrarouge.

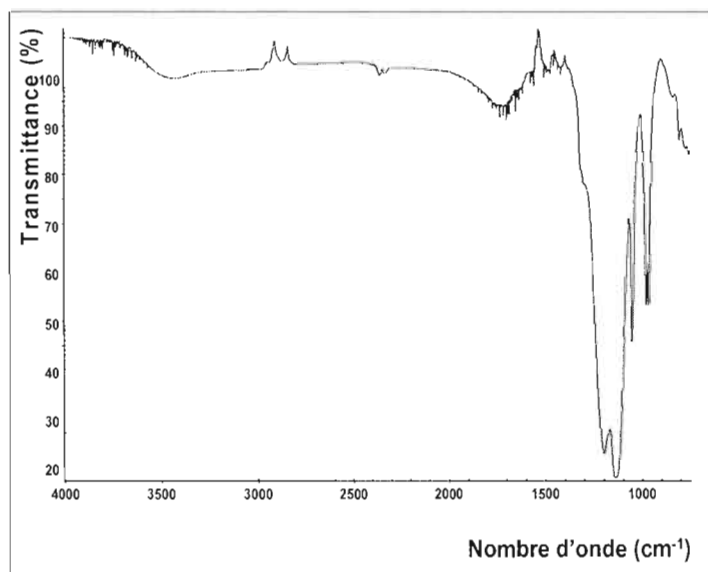


Figure 3.8 Spectre FTIR-ATR du Nafion[®] non-modifié.

Tableau 3.5

Nombre d'onde et assignations des bandes d'absorption FTIR-ATR du Nafion® non-modifié

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Assignment
3450 fa, tl	Élongation O-H
2914 et 2847 fa	Élongation C-H
1397 fa	Élongation S=O
≅ 1312 ép	vs(C-C)
≅ 1299 ép	v(C-C)
≅ 1200 tf, tl	Élongation asymétrique vas(CF ₂) et élongation asymétrique vas(SO ₃ ⁻)
≅ 1146 tf, tl	Élongation symétrique vs(CF ₂)
≅ 1130 ép	vas(SO ₃ ⁻)
≅ 1056 m	Élongation symétrique vs(SO ₃ ⁻)
≅ 981 m	Élongation C-F, élongation symétrique (-CF ₂ -CF(CF ₃)-) ou vs(C-O-C)
≅ 968 m	Élongation symétrique vs(C-O-C)
≅ 914 ép	Élongation S-OH
≅ 805 fa	v(C-S)

v = vibration, vs = vibration symétrique et vas = vibration asymétrique

Intensité relative : tf, très forte, f, forte, m, moyenne, fa, faible

Largeur des bandes : tl, très large, l, large, ép, épaulement

Il est possible d'observer l'élongation O-H vers 3450 cm⁻¹ et l'élongation C-H à 2914 et 2847 cm⁻¹. L'élongation symétrique SO₃⁻ est clairement visible vers 1056 cm⁻¹. Par contre l'élongation asymétrique du même groupement est masquée par la forte absorption de l'élongation C-F vers 1200 cm⁻¹. Les bandes d'absorption à 1397 et 914 cm⁻¹ peuvent être attribuées respectivement aux élongations S=O et S-OH [Ludvigsson et *al.*]. À 1200 et 1146 cm⁻¹, il est possible d'observer les élongations asymétriques et symétriques CF₂. Les deux pics d'absorption situés à 981 et 968 cm⁻¹ peuvent être attribués aux ponts éthers de la membrane de Nafion® [Liang et *al.*]. Le pic à 805 cm⁻¹ est attribuable à la vibration d'élongation C-S. Les épaulements situés à 1312 et 1299 cm⁻¹ semblent être dus aux vibrations C-C. L'épaulement situé à 1130 cm⁻¹ est probablement attribuable aux vibrations asymétriques des groupements SO₃⁻. Les pics aux environs de 1600 cm⁻¹ peuvent être dus aux vibrations d'élongation et de déformation O-H [Gruger et *al.* et Swaminathan et *al.*].

La caractérisation par analyse infrarouge de surface des membranes de Nafion[®] modifiées ne s'est pas avérée concluante. En effet, l'intensité relative de tous les pics est très faible car les échantillons sont très foncés, voire dans certains cas totalement opaques (figure 3.9).

Pour ces membranes, une fraction importante du faisceau incident est absorbée à chaque réflexion, ce qui diminue l'intensité du faisceau réfléchi qui doit être détecté (figure 3.10).

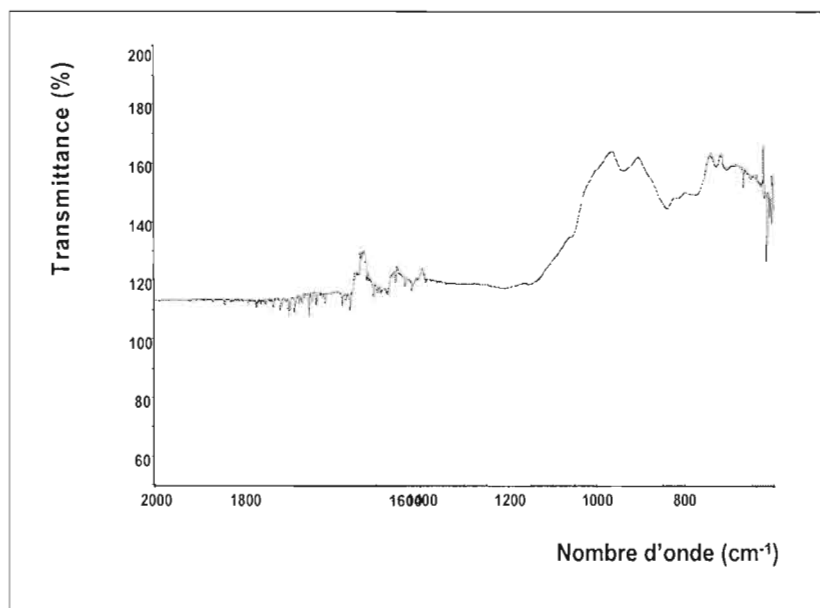


Figure 3.9 Spectre FTIR-ATR du Nafion[®] modifié chimiquement selon les conditions suivantes : 24 h chlorosulfonation 20% v/v suivie d'une amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 24 h dans le toluène.

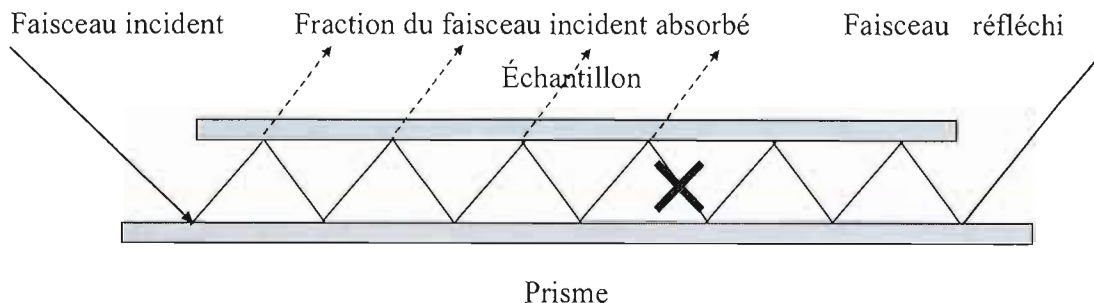


Figure 3.10 Parcours du faisceau incident lors de l'analyse de surface FTIR-ATR.

La modification chimique de la membrane Neosepta CMX[®] via la formation d'un pont sulfonamide a été effectuée dans notre laboratoire [Chamoulaud et Bélanger, 2004, 2005]. L'apparition d'un pic d'absorption à 1317 cm^{-1} a confirmé la formation du lien $-\text{SO}_2\text{NH-R}$. Malgré l'utilisation de conditions de modification similaires, la confirmation de la formation du pont sulfonamide par FTIR-ATR n'est pas concluante pour la membrane de Nafion[®] modifiée.

3.7 Spectroscopie du photoélectron-X (XPS) et analyse élémentaire

Les membranes modifiées ont été caractérisées par spectroscopie du photoélectron-X (XPS) et par analyse élémentaire. La figure 3.11 montre le spectre en survol et les spectres détaillés C 1s, F 1s, O 1s et S 2p d'une membrane de Nafion[®] non-modifiée.

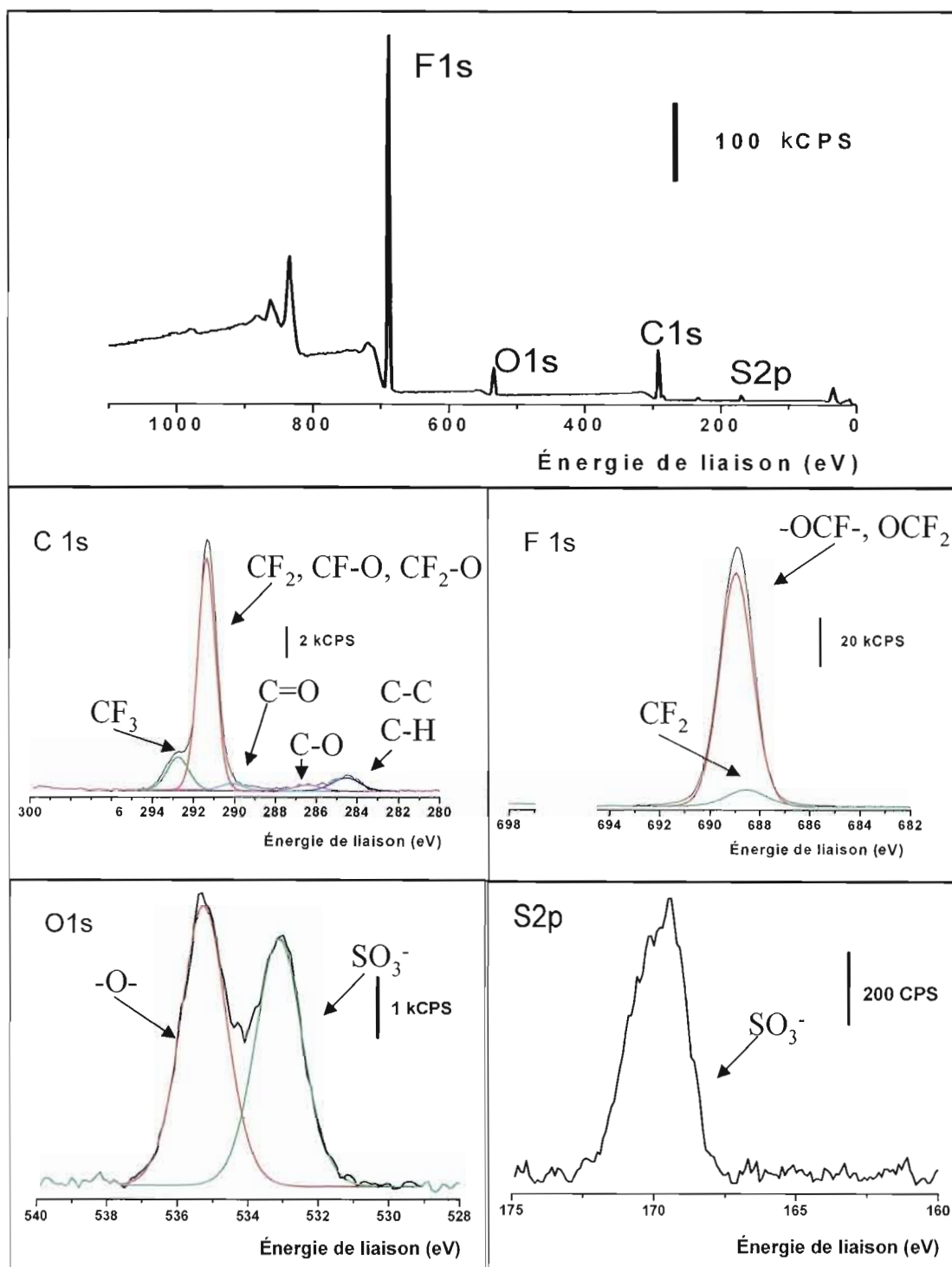


Figure 3.11 Spectre XPS en survol du Nafion® non-modifié et ses spectres haute résolution C 1s, F 1s, O 1s et S 2p.

Le spectre en survol montre les pics C 1s (285 eV), F 1s (685 eV), O 1s (530 eV) et S 2p (168 eV), attribuables au Nafion[®]. Le spectre haute résolution C 1s possède deux pics principaux qui peuvent être décomposés en cinq composantes. Le pic aux plus fortes énergies de liaison est désigné comme étant la superposition des signaux de CF₂, CF-O et CF₂-O à 291,3 eV et CF₃ à 292,7 eV des chaînes polymériques [Huang et *al.*]. Les contributions à plus faibles énergies de liaison correspondent aux espèces C-C et C-H à 284,5 eV, C-O à 286,4 eV et C=O à 290,1 eV [Susac et *al.* et Huang et *al.*]. Ces contributions proviennent de contaminants introduits via l'atmosphère ambiante pendant le prétraitement ou sont des contaminants d'origine de l'électrolyte polymère [Susac et *al.*]. Le spectre F 1s possède un pic principal qui peut être décomposé en deux composantes. Le pic aux plus fortes énergies de liaison est désigné comme étant la superposition des signaux OCF et OCF₂ (688,9 eV) correspondant à la partie hydrophobe du Nafion[®] [Huang et *al.*]. La contribution aux plus faibles énergies de liaison correspond à l'espèce CF₂ (688,5 eV) [Huang et *al.*]. Le spectre O 1s possède deux pics principaux. Le pic aux plus fortes énergies de liaison correspond à l'oxygène de la fonction éther (535,5 eV) et le pic aux plus faibles énergies de liaison correspond à l'oxygène du groupement sulfonate (533,0 eV) [Susac et *al.*]. Le spectre S 2p montre un pic correspondant au soufre du groupement sulfonate de la membrane (168,9 eV) [Susac et *al.*].

Les spectres détaillés C 1s et N 1s des membranes de Nafion[®] modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans le toluène sont montrés respectivement aux figures 3.12 et 3.13. Les compositions chimiques déterminées par XPS et par analyse élémentaire des membranes de Nafion[®] sont montrées au tableau 3.6.

Les spectres XPS haute résolution du soufre et du chlore pour les membranes modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine (chlorosulfonation de 1 heure et de 24 heures) sont présentés à la figure 3.14. Il est possible d'observer l'apparition d'un deuxième pic à une plus faible énergie de liaison (164 eV) dans les spectres XPS haute résolution du soufre. Ce pic augmente progressivement d'intensité par rapport au premier pic à 169 eV (groupements sulfonates) lorsque le temps de chlorosulfonation augmente. Ce deuxième pic correspond au soufre des ponts sulfonamides formés. Cependant, ce pic pourrait également provenir de la

réaction du chlorure de thionyle (SOCl_2) avec le toluène car les composés aromatiques sont facilement sulfonés. L'apparition d'un pic dans les spectres XPS haute résolution du chlore est à signaler. Ce pic augmente d'intensité avec le temps de chlorosulfonation. Ce pic peut être causé par des groupements SO_2Cl restants, ce qui suggère une hydrolyse et une amination incomplètes de ces groupements lors de la modification.

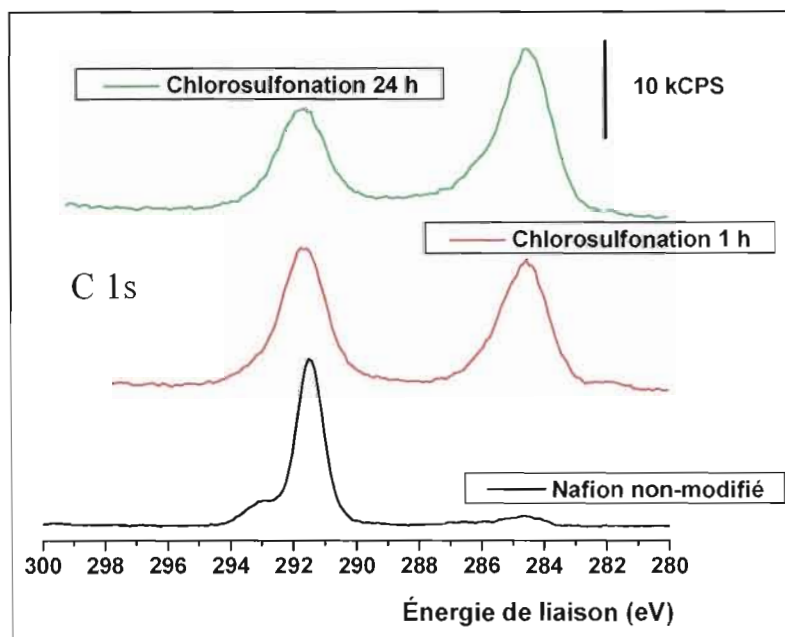


Figure 3.12 Spectres XPS haute résolution du carbone pour les membranes de Nafion[®] modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine selon les conditions de modification du tableau 3.2.

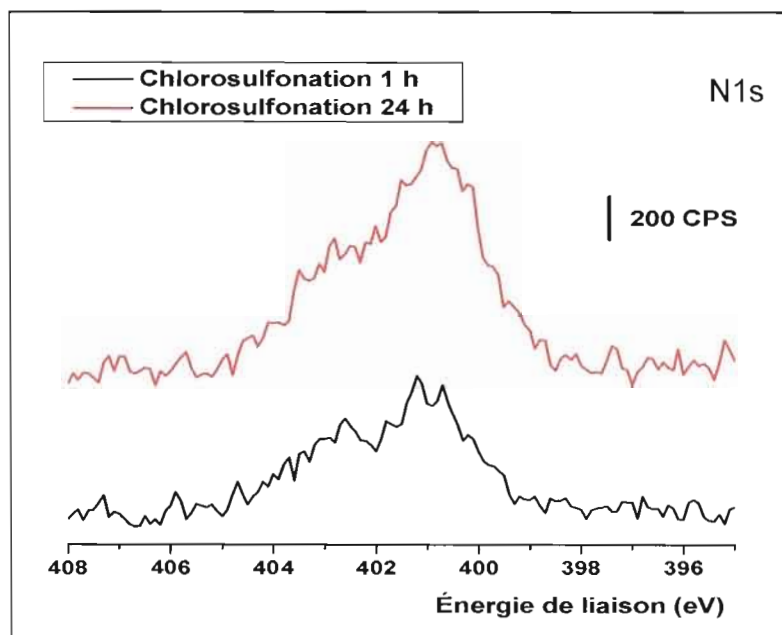


Figure 3.13 Spectres XPS haute résolution de l'azote pour les membranes de Nafion[®] modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine selon les conditions de modification du tableau 3.2.

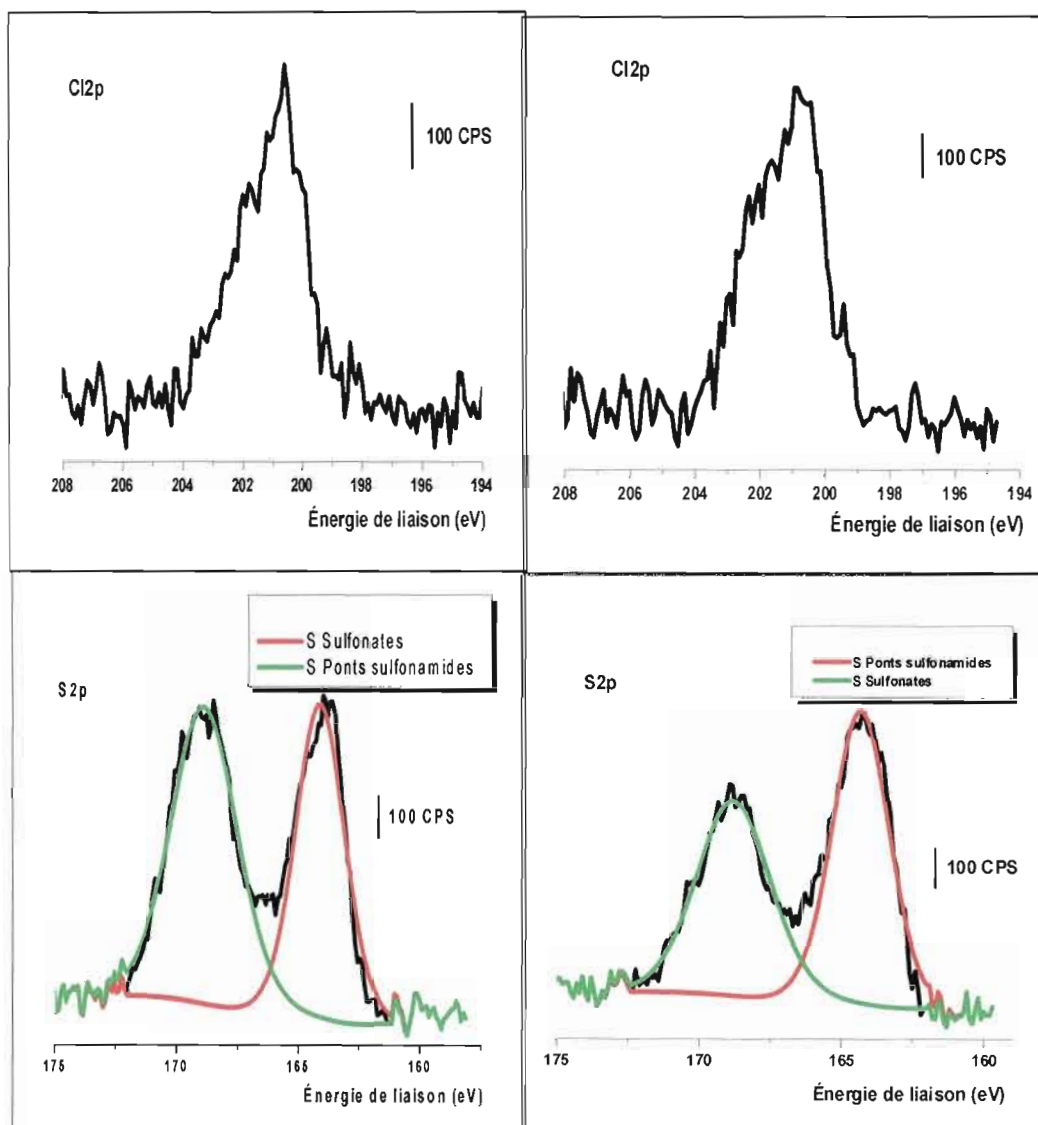


Figure 3.14 Spectres XPS haute résolution du soufre et du chlore pour les membranes de Nafion® modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine selon les conditions de modification du tableau 3.2. Gauche : chlorosulfonation 1 heure, droite : chlorosulfonation 24 heures.

Tableau 3.6
Compositions chimiques déterminées par XPS et analyses élémentaires des membranes de Nafion[®] modifiées

	t _{chloro.} (h)	Agent d'amination	XPS				Analyse élémentaire	
			C _{total} (%)	C _{Nafion[®]} (%)	C _{aliphatique} (%)	N (%)	C _{total} (%)	N (%)
Nafion[®] non-modifié	-	-	33,4	30,3	3,1	-	26,4	0,6
Toluène	0,25	N,N-diméthyléthylènediamine	40,5	27,8	12,7	0,2	-	-
	1		44,6	21,2	23,4	0,9	35,3	0,9
	3		48,7	20,7	28,0	1,1	-	-
	24		51,6	16,5	35,1	1,5	42,5	2,6
	0,25	Isoamylamine	37,8	27,4	10,4	t	31,6	0,7
	0,25	Acide sulfanilique	39,8	28,9	10,9	t	27,4	1,5
	1		40,4	28,8	11,6	t	31,7	1,4
ACN	3	N,N-diméthyléthylènediamine	33,1	26,4	6,7	-	31,5	0,7

N.B. Conditions de modification au tableau 3.2. t_{chloro.} = temps de chlorosulfonation. ACN = acétonitrile. XPS = spectroscopie des photoélectrons-X, C = carbone, N = azote et t = Traces.

Pour ces modifications chimiques, le rapport des deux pics principaux C 1s évolue en fonction du temps de chlorosulfonation comme montré à la figure 3.12. L'intensité du pic à basse énergie de liaison augmente par rapport à celui à haute énergie de liaison avec le temps de chlorosulfonation. Ceci indique la présence de plus en plus importante de chaînes aliphatiques de la N,N-diméthyléthylènediamine. Les spectres détaillés C 1s confirment une modification plus importante en fonction d'une augmentation du temps de chlorosulfonation pour les modifications avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans le toluène (tableau 3.6 et figure 3.12). Le pourcentage de C augmente de façon substantielle de 33,4 à 51,6 % pour l'XPS et de 26,4 à 42,5 % pour l'analyse élémentaire entre une membrane de Nafion[®] non-modifiée et une membrane de Nafion[®] modifiée par chlorosulfonation durant 24 heures et amination durant 24 heures. Pour les mêmes modifications, la figure 3.13 montre que l'intensité du pic N 1s augmente lorsque le temps de chlorosulfonation augmente. Ceci indique également la présence de plus en plus importante d'azote provenant de N,N-diméthyléthylènediamine. Les spectres détaillés N 1s montrent un pic à 400,8 eV pour les membranes modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans le toluène (figure 3.13). Cette présence d'azote provient de l'agent d'amination qui comporte deux atomes d'azote par molécule. Le pourcentage de N augmente de 0 à 1,5 % par XPS et de 0,6 à 2,6 % par analyse élémentaire après modification d'une membrane de Nafion[®] par chlorosulfonation durant 24 heures et amination durant 24 heures. Une chlorosulfonation ($-\text{SO}_2\text{Cl}$) plus importante implique une plus importante formation de liens $-\text{SO}_2\text{NH-R}$. La modification chimique de la structure de la membrane est plus importante avec l'augmentation du temps de chlorosulfonation comme montré au tableau 3.6. Le tableau 3.7 montre la comparaison entre les énergies de liaison du Nafion[®] non-modifié obtenues dans ce travail et celles obtenues par Huang et *al.*, et Susac et *al* pour le C 1s, F 1s, O 1s et S 2p et leurs composantes. Il est possible de constater qu'il existe un très bon accord entre les valeurs obtenues par les trois laboratoires. La différence maximale observée entre les énergies de liaison obtenues pour tous les pics des trois laboratoires est de 1,6 eV.

Tableau 3.7
Comparatif des énergies de liaison du Nafion[®] non-modifié obtenues par XPS par 3 équipes de recherche différentes

	Désignation	Susac et <i>al.</i>	Huang et <i>al.</i>	Notre laboratoire
C 1s	CF ₃	293,9	293,0	292,7
	CF ₂ , CF-O, CF ₂ -O	291,6	291,6	291,3
	C=O	288,5	289,4	290,1
	C-O	286,5	286,5	286,4
	C-C, C-H	285,0	284,5	284,5
F 1s	OCF, OCF ₂	689,1	689,4	688,9
	CF ₂	688,5	688,3	688,5
O 1s	O, Éther	535,3	-	535,5
	SO ₃ ⁻	532,9	-	533,0
S 2p	SO ₃ ⁻	169,2	-	168,9

Lorsque la modification chimique avec le même agent d'amination est effectuée dans l'acétonitrile, les résultats de l'analyse élémentaire et de la spectroscopie du photoélectron-X ne montrent aucune évolution significative dans la composition atomique de la membrane. Ceci indique qu'aucune modification significative en surface ne s'est produite dans la structure de l'électrolyte polymère (tableau 3.6). Une chlorosulfonation (-SO₂Cl) plus importante implique une formation accrue de ponts sulfonamides. Cette réaction est possiblement limitante puisqu'elle détermine le nombre de ponts sulfonamides formés. Pour le DMF, la température à laquelle la chlorosulfonation s'effectue est autour de 153 °C. Le chlorure de thionyle commence à se décomposer vers 140 °C. À cette température, une réaction violente du réactif entraînant une production de mousse se produit, ce qui est dû à la décomposition du chlorure de thionyle. La chlorosulfonation de la membrane est ainsi possiblement bloquée ou fortement ralentie. Ceci pourrait expliquer l'absence de changement des propriétés physico-chimiques de la membrane de Nafion[®] lorsqu'elle est modifiée dans le

DMF. La température semble donc avoir un impact majeur sur cette réaction de chlorosulfonation. La température de la réaction de chlorosulfonation dans l'ACN ne semble pas être assez élevée et ne permet pas d'obtenir une formation de ponts sulfonamides en grand nombre.

La figure 3.15 montre les spectres détaillés C 1s et N 1s d'une membrane de Nafion[®] modifiée avec l'acide sulfanilique. L'augmentation du pic à plus faible énergie de liaison dans le spectre C 1s et la présence d'un pic vers 400 eV dans le spectre N 1s suggèrent une modification chimique de la structure de la membrane. Les membranes de Nafion[®] modifiées avec l'acide sulfanilique démontrent une légère augmentation du pourcentage atomique du carbone de 26,4 à 31,7 % par analyse élémentaire et de 33,4 à 40,4 % par XPS. Le pourcentage atomique de l'azote augmente également de 0,6 à 1,4 % par analyse élémentaire et devient détectable par XPS après modification, ce qui indique une légère modification chimique de la membrane.

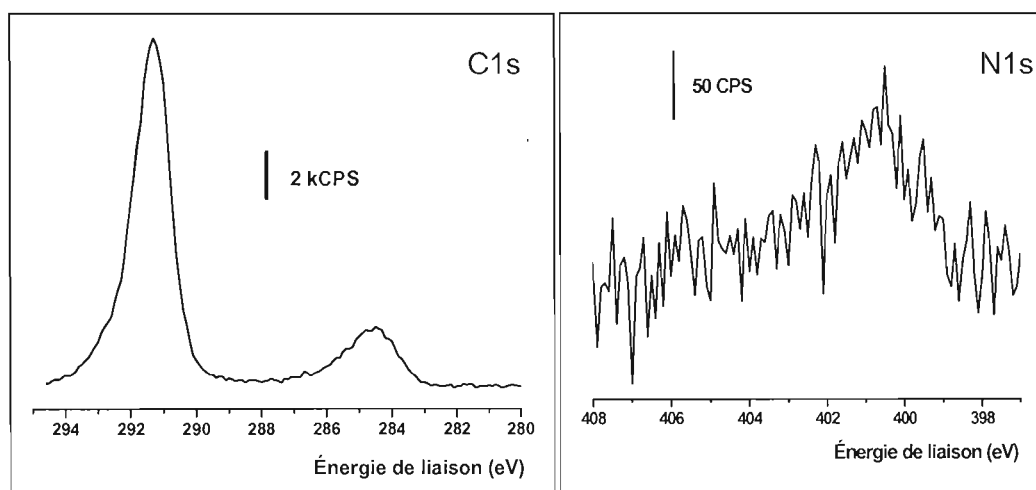


Figure 3.15 Spectres XPS haute résolution du Nafion[®] modifié selon les conditions suivantes : 15 minutes de chlorosulfonation suivie d'une amination de 24 heures avec l'acide sulfanilique (dans DMSO).

Pour la modification chimique avec l'isoamylamine, la membrane ayant subi une chlorosulfonation de 15 minutes possède un pourcentage atomique du carbone de 31,6 % par analyse élémentaire et de 37,8 % par XPS. Le pourcentage atomique de l'azote déterminé par analyse élémentaire est de 0,7 % alors que l'azote n'est détectée qu'à l'état de traces par XPS (tableau 3.6). Ceci suggère là aussi qu'il y a une légère modification chimique de la membrane de Nafion[®].

Les compositions atomiques des membranes de Nafion[®]-Na⁺ et de Nafion[®]-Et₄N⁺ modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine sont montrées au tableau 3.8. Une augmentation plus élevée du pourcentage atomique du carbone est observée pour la membrane conditionnée dans NaCl par rapport à celle conditionnée dans Et₄NCl mais le contenu en azote est plus élevé pour cette dernière comme montré au tableau 3.8. Et₄N⁺, plus volumineux que Na⁺, empêcherait plus efficacement, par encombrement stérique, les modifications chimiques, ce qu'indiquent les compositions atomiques en XPS du carbone de 43,8 % pour le Nafion[®]-Na⁺ modifié et de 37,7 % pour le Nafion[®]-Et₄N⁺ modifié. De plus, pour la membrane de Nafion[®]-Et₄N⁺ modifiée, une partie de la composition en carbone et en azote peut être attribuée à la présence du contre-ion Et₄N⁺ après modification. La plus grande sélectivité d'absorption de Et₄N⁺ par rapport au Na⁺ dans le Nafion[®], causée par les interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles et le squelette fluoré de la membrane, pourrait conduire à une plus forte concentration de ces ions dans la structure des membranes modifiées [Palomo et *al.*].

Tableau 3.8

Compositions chimiques déterminées par XPS de membranes de Nafion[®] conditionnées dans différents sels et modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine

	Sel de conditionnement	C _{total} (%)	C _{Nafion[®]} (%)	C _{aliphatique} (%)	N (%)
Nafion [®] non-modifié	-	33,4	30,3	3,1	-
Toluène	NaCl	43,8	25,0	18,8	0,6
	Et ₄ NCl	37,7	23,0	14,7	0,8

N.B. Conditions de modification au tableau 3.4. C = carbone, N = azote et XPS = spectroscopie des photoélectrons-X.

3.8 Capacité d'échange ionique des membranes de Nafion[®]

La capacité d'échange ionique représente le nombre de moles de groupements sulfonates par gramme de membrane sèche. La capacité d'échange ionique de la membrane de Nafion[®] non-modifiée est de 0,9 mmole/g [Gil et *al.*, et Schrenk et *al.*]. Le tableau 3.9 montre que cette capacité d'échange ionique est confirmée par titrages acido-basiques (méthode de Chen et *al.*) et par absorption atomique (méthode de Tan et *al.*) avec respectivement des valeurs de 0,91 mmole/g et 0,95 mmole/g.

Les capacités d'échange ionique à pH 4 et 7 ont été déterminées afin d'évaluer la contribution des amines terminales greffées au transport ionique des protons. Si l'hypothèse selon laquelle les amines à pH 4 ne perdent pas leurs protons est vérifiée, ceci permettrait l'évaluation de la quantité de protons provenant uniquement des groupements sulfonates, plus acides. Les capacités d'échange ioniques à pH 4 et 7 sont quasi-identiques, ce qui peut indiquer que les amines ne contribuent pas au transport des protons ou que celles-ci sont déprotonées à pH 4.

Tableau 3.9
Capacité d'échange ionique des membranes de Nafion® selon différentes conditions de modification chimique

Membranes	t _{chloro.} (h)	t _{amin.} (h)	C _{amin.} (%)	CEI (mmole/g)		
				pH = 7	pH = 4	AA
Nafion® non-modifié	-	-	-	0,91 0,90*	0,91	0,95
ACN	3	24	20	0,80	0,80	0,86
	6	24	20	0,82	0,81	0,86
	9	24	20	0,80	0,79	0,85
	24	24	20	0,80	0,79	0,84
DMF	3	18	10	0,92	0,91	0,92
DMF/ACN	3	18	10	0,91	0,92	0,95
DMF/tol.	3	18	10	0,90	0,89	0,91
ACN	3	18	10	0,89	0,86	0,92
ACN/tol.	3	18	10	0,74	0,77	0,76
Toluène	3	18	10	0,49	0,52	0,46
	0,25	24	20	0,74	0,73	0,77
	0,5	24	20	0,59	0,58	0,57
	1	24	20	0,58	0,56	0,60
	3	24	20	0,53	0,53	0,52
	6	24	20	0,46	0,47	0,44
	9	24	20	0,37	0,36	0,39
	24	24	20	0,13	0,12	0,14
ACN	3	18	30	0,93	0,91	0,90
Toluène	3	18	30	0,52	0,51	0,53

*N.B. Chlorosulfonation avec chlorure de thionyle et amination avec la N,N-diméthyléthylènediamine. DMF = diméthylformamide, ACN = acétonitrile, tol. = toluène, CEI = capacité d'échange ionique et AA = absorption atomique. Mélanges 50/50 v/v. * Capacité d'échange ionique obtenue par titrages acido-basiques, méthode de Chen et al., par Gil et al. et Schrenk et al.*

Pour les modifications chimiques avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans le toluène, la capacité d'échange ionique diminue lorsque le temps de chlorosulfonation augmente comme montré au tableau 3.9. Plus le temps de chlorosulfonation est long, plus la quantité de ponts sulfonamides formés sera élevée. Puisque la capacité d'échange ionique représente le nombre de groupements sulfonates par unité de masse, il est normal d'observer

cette diminution avec une plus grande formation de liens S-N. Pour chaque pont sulfonamide formé, il y a perte d'un groupement sulfonate. La modification chimique est donc plus importante lorsque la capacité d'échange ionique mesurée est petite. Ceci est confirmé par les analyses XPS et élémentaires au tableau 3.6. Comme les groupements sulfonates représentent la zone hydrophile et ionique de la membrane de Nafion[®], il est normal d'observer un taux d'hydratation plus bas lorsque la capacité d'échange ionique diminue, ceci malgré une possible contribution des amines chargées positivement (tableau 3.10). Les amines sont chargées positivement en milieu acide, elles attirent par attraction électrostatique les Cl⁻ qu'il est possible ensuite de relarguer en milieu acide. Pour évaluer la contribution des amines, il suffit d'effectuer un titrage en retour des Cl⁻ contenus dans la solution acide en les faisant précipiter sous forme AgCl (en ajoutant un excès de AgNO₃) et par la suite, doser le reste de Ag⁺ en solution avec du KSCN.

Tableau 3.10

Contribution des groupements amines chargés positivement à la capacité d'échange ionique

Membrane (t _{chloro.}) (h)	Volume AgNO ₃ (ml)	Volume KSCN (ml)	Quantité de Cl ⁻ (mmole)	Quantité de Cl ⁻ (mmole/g)
Nafion [®] non-modifié	25	25,1	0,01	0,01
0,25	25	25,2	0,02	0,03
0,5	35	34,6	0,04	0,07
1	25	24,6	0,04	0,08
6	25	24,4	0,06	0,16

N.B. Chlorosulfonation avec 20 % v/v chlorure de thionyle et amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine. Solvant de modification toluène. 0,1018 M NaCl, 0,099 M AgNO₃, 0,099 M KSCN. Filtration avant le titrage avec le KSCN. t_{chloro.} = temps de chlorosulfonation.

Le tableau 3.10 montre que la contribution à la CEI des amines chargées positivement est faible jusqu'à 1 heure de chlorosulfonation mais atteint 0,16 mmole/g pour 6 heures de chlorosulfonation. Cette contribution à la capacité d'échange ionique n'est donc pas négligeable. Si cette valeur et la CEI des cations (tableau 3.9) sont considérées, un total de 0,62 mmole/g est obtenu. Cette valeur est inférieure à la CEI de la membrane de Nafion[®] non-modifiée et suggère que certains sites ioniques sont dégradés ou isolés ioniquement.

Cependant, pour les amines chargées positivement, la CEI ne pas être de 0,91 mmol/g mais plus petite parce que la masse équivalente du polymère est plus élevée.

Pour la modification avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans l'acétonitrile, la capacité d'échange ionique ne diminue que de 0,1 à 0,05 mmole/g et n'est pas influencée par le temps de chlorosulfonation. Cette faible diminution semble indiquer que la modification chimique n'est pas significative dans ce solvant ou que celle-ci se produit à l'intérieur de la membrane. Ceci est confirmé par les données de l'analyse élémentaire et de la spectroscopie du photoélectron-X où les compositions atomiques en C et en N ne varient presque pas (tableau 3.6). Le nombre de groupements sulfonates ne varie presque pas, ce qui indique qu'aucune ou une faible formation de liens S-N a eu lieu. Ces membranes démontrent des caractéristiques très similaires au Nafion[®] non-modifié (tableau 3.9), ce qui confirme l'hypothèse qu'il n'y aurait aucune ou une très faible modification chimique de ces membranes.

Pour la modification chimique avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans différents milieux lorsque le solvant ne contient pas de toluène, la capacité d'échange ionique demeure pratiquement inchangée. La capacité d'échange ionique varie de 0,95 à 0,89 mmole/g comparativement à 0,91 mmole/g pour la membrane de Nafion[®] non-modifiée (tableau 3.9) [Gil et *al.*]. Ceci semble indiquer que la modification chimique est très faible ou ne s'effectue pas. Ceci est aussi observable, indirectement, par le changement de couleur de la membrane. La membrane après modification dans le diméthylformamide reste incolore. Pour le DMF, la température à laquelle la chlorosulfonation s'effectue est située vers 153 °C. Le chlorure de thionyle commence à se décomposer vers 140 °C. À cette température, une réaction violente du réactif entraînant une production de mousse se produit, ce qui est possiblement dû à la décomposition du chlorure de thionyle. La chlorosulfonation de la membrane est possiblement bloquée ou fortement ralentie ce qui pourrait expliquer le non changement des propriétés physiques de la membrane de Nafion[®] lorsqu'elle est modifiée dans le DMF. Celles modifiées dans l'acétonitrile deviennent légèrement jaunes, quelque soit le temps de chlorosulfonation, tandis que dans le toluène celles-ci peuvent devenir complètement noires, ce qui indique une modification beaucoup plus importante.

Les capacités d'échange ionique des membranes de Nafion[®] modifiées avec différents agents d'amination sont présentées au tableau 3.11.

Tableau 3.11
Capacité d'échange ionique des membranes de Nafion[®] modifiées avec différents agents d'amination

		$t_{\text{chloro.}}$ (h)	$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{amin.}}$ (%)	Agent d'amination	CEI (mmol/g)		
						pH = 7	pH = 4	AA
Nafion[®]		-	-	-	-	0,91	0,91	0,95
Toluène		0,25	24	20	Isoamylamine	0,58	0,59	0,60
		0,5	24	20		0,27	0,27	0,26
		1	24	20		0,26	0,25	0,21
Toluène		0,25	24	20	Acide sulfanilique *	0,85	0,85	0,84
		1	24	20		0,74	0,75	0,75
Tol.	N	3	18	10	N,N-diméthyléthylènediamine	0,64	0,66	0,67
	E	3	18	10		0,74	0,78	0,73
ACN	N	3	18	10		0,87	0,88	0,92
	E	3	18	10		0,82	0,83	0,87

*N.B. Chlorosulfonation avec chlorure de thionyle. Sel de conditionnement : N = NaCl ou E = Et₄NCl·xH₂O. ACN = acétonitrile, tol. = toluène, CEI = capacité d'échange ionique, AA = absorption atomique et * = amination effectuée dans le diméthylsulfoxyde.*

Pour la modification chimique avec l'acide sulfanilique, puisque dans la structure de l'agent d'amination, il y a présence d'un second groupement sulfonate, il est légitime de penser que la capacité d'échange ionique doit demeurer inchangée et être compensée par la présence de ces groupements SO_3^- après la modification chimique. En fait, il y aurait remplacement d'un groupement sulfonate original du Nafion[®] par celui de l'agent d'amination. Cependant, la capacité d'échange ionique chute à 0,85 mmole/g après 15 minutes de chlorosulfonation et à 0,74 mmole/g après 60 minutes (tableau 3.11). Ce phénomène pourrait s'expliquer de trois façons : la possibilité qu'il y ait dégradation de la zone ionique du Nafion[®] pendant la chlorosulfonation, l'inaccessibilité des groupements sulfonates libres à proximité des ponts sulfonamides formés, par encombrement stérique des canaux et des pores à cause du noyau benzénique volumineux de l'agent d'amination ce qui pourraient causer une sous-évaluation de la capacité d'échange ionique de la membrane de Nafion[®] et/ou la simple diminution des groupements sulfonates de la membrane modifiée. Cependant, les analyses thermogravimétriques indiquent que la dégradation de la zone ionique de la membrane de Nafion[®] s'effectue aux alentours de 350 °C. Étant donné que la chlorosulfonation s'effectue à reflux, la première hypothèse semble donc à être rejetée.

Pour les modifications avec l'isoamylamine, les capacités d'échange ionique sont de 0,60, 0,26 et 0,21 mmole/g pour des temps de chlorosulfonation de 15, 30 et 60 minutes, à comparer aux 0,77, 0,57 et 0,60 mmole/g avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans les mêmes conditions (tableau 3.9). Ceci suggère un taux de conversion des groupements sulfonates en ponts sulfonamides plus élevé, ce qui crée des pores et des canaux encore plus encombrés.

Lorsque les modifications chimiques dans le toluène sont effectuées à partir du Nafion[®]-Na⁺ et du Nafion[®]-Et₄N⁺, les capacités d'échange ionique sont de 0,64 et 0,74 mmole/g, respectivement. Lorsque les modifications chimiques sont effectuées dans l'acétonitrile, les capacités d'échange ionique sont respectivement de 0,87 et 0,82 mmole/g. Il se peut que le rendement de la chlorosulfonation et de l'amination soit différent selon le sel et le solvant de modification utilisés, puisque la capacité d'échange ionique représente le nombre de groupements sulfonates par gramme de membrane sèche.

Le tableau 3.12 montre les capacités d'échange ionique de membranes ayant subi seulement une chlorosulfonation. Les capacités d'échange ionique de 0,87 et de 0,72 mmole/g des membranes chlorosulfonées 15 minutes et 1 heure, respectivement, semblent indiquer une certaine dégradation de la zone ionique du Nafion[®]. Cependant, les analyses thermogravimétriques indiquent que la dégradation de la zone ionique de la membrane de Nafion[®] s'effectue aux alentours de 350 °C. Étant donné que la chlorosulfonation s'effectue à reflux, la première hypothèse semble donc à être rejetée. Les valeurs des capacités d'échange ionique sont donc liées aux paramètres de la modification (solvant, amines, temps, etc.). Il se peut également que le solvant de modification reste emprisonné à l'intérieur des membranes ce qui contribue aux valeurs obtenues à la baisse des conductivités ioniques, des capacités d'échange ionique, des taux d'hydratation et des épaisseurs car il y aurait contribution du solvant dans la masse de la membrane sèche.

Tableau 3.12
Capacité d'échange ionique (CEI) de membranes de Nafion[®] chlorosulfonées

Membrane ($t_{\text{chloro.}}$) (h)	CEI AA (mmole SO_3^- /g)
0,25	0,87
1	0,72

N.B. Chlorosulfonation avec 20 % v/v chlorure de thionyle dans le toluène suivie d'une hydrolyse et d'une quaternisation.
 t_{chloro} = temps de chlorosulfonation, CEI = capacité d'échange ionique et AA = absorption atomique.

3.9 Conductivité ionique des membranes de Nafion[®]

La conductivité ionique d'une membrane constitue le facteur prédominant quant à la performance d'une pile à combustible utilisant un électrolyte polymère (PEMFCs). Une grande conductivité ionique permet d'obtenir une plus importante densité de puissance, d'où la nécessité de quantifier ce paramètre. La comparaison des résultats de conductivités ioniques nécessite une attention particulière car les valeurs de celles-ci dépendent de plusieurs paramètres et notamment la technique employée, le choix de l'électrolyte support, l'historique de la membrane utilisée et la géométrie de la cellule servant aux mesures [Silva *et al.*, et Slade *et al.*]. En effet Slade *et al.* ont montré que la conductivité peut varier d'un facteur de 5 selon les conditions expérimentales utilisées. Il est essentiel d'utiliser le même

électrolyte support, soit H_2SO_4 1 M, la même température de solution et le même prétraitement des membranes de Nafion[®] pour chaque mesure, car la conductivité ionique d'une membrane est dépendante de ces variables [Slade et *al.*].

La conductivité ionique mesurée du Nafion[®] est de 158,3 mS/cm (tableau 3.13) et est en accord avec la valeur de 160 mS/cm de Slade et *al.* La variation de la conductivité ionique en fonction du temps de chlorosulfonation est montrée aux tableaux 3.13 et 3.14, ainsi qu'à la figure 3.16.

Il est possible d'observer une diminution de la conductivité ionique lorsque le temps de chlorosulfonation augmente pour les membranes de Nafion[®] modifiées dans le toluène avec la N,N-diméthyléthylènediamine (figure 3.16). Il est à noter que la diminution est très abrupte et que celle-ci est importante dès les 15 minutes de chlorosulfonation. La diminution de la conductivité ionique peut paraître surprenante car la quantité de sites ioniques ne devrait pas changer lorsqu'un groupement sulfonate est remplacé par un groupement amine. Toutefois, la diminution de la conductivité pourrait être expliquée par une moins bonne conductivité protonique des fonctions amines par rapport aux groupements sulfonates en raison d'une acidité moins forte que celle des groupements sulfonates. De plus, l'introduction d'une chaîne aliphatique (de l'agent d'amination) rend la membrane plus hydrophobe, ce qui pourrait là aussi entraîner une baisse de la conductivité ionique. En effet, le tableau 3.3 montre que la teneur en eau est réduite suite à la modification dans le toluène. Dès 15 minutes de chlorosulfonation, le taux d'hydratation chute de 33,1 à 14,8 %. Il est connu que le degré d'hydratation d'une membrane est un facteur qui influence fortement la conductivité ionique [Tricoli, 1998]. Comme le transfert des protons s'effectue dans les zones hydrophiles, il est donc normal d'observer une diminution de la conductivité si la membrane devient plus hydrophobe. Toutefois, il faut noter que le taux d'hydratation ne semble pas être influencé par la durée de la chlorosulfonation dans le toluène (tableau 3.3). Ceci suggère que le fait de tremper la membrane dans le toluène peut induire des changements morphologiques importants dans la membrane et que ceux-ci peuvent être le facteur déterminant pour la teneur en eau et non uniquement l'addition de chaînes aliphatiques de l'agent d'amination. Ces modifications de morphologie peuvent faire en sorte que certains groupements sulfonates

soient isolés et ne participent pas à la conduction ionique. De plus, il est également possible que certains groupements sulfonates interagissent avec les fonctions amines greffées pour former un sel dans les régions ioniques. Ceci pourrait expliquer la diminution de la capacité d'échange cationique (concentration en groupements sulfonates par unité de masse de membrane sèche) avec le temps de chlorosulfonation pour une modification dans le toluène (tableau 3.9). Cette diminution pourrait également démontrer que certains groupements sulfonates ont subi une transformation chimique. Cette transformation semble graduelle, car la capacité d'échange cationique diminue graduellement avec la durée de chlorosulfonation. Enfin, la figure 3.17 montre que le logarithme de la conductivité ionique varie linéairement avec la capacité d'échange cationique pour les mêmes modifications de membranes. Ceci indique l'importance du nombre de groupements ioniques (CEI) participant au transport des protons : plus ce nombre est élevé, plus la conductivité ionique est grande. Il se peut également que le solvant de modification reste emprisonné à l'intérieur des membranes ce qui contribue aux valeurs obtenues à la baisse des conductivités ioniques, des capacités d'échange ionique, des taux d'hydratation et des épaisseurs car il y aurait contribution du solvant dans la masse de la membrane sèche.

Tableau 3.13

Conductivité ionique de membranes de Nafion[®] selon différentes conditions de modification chimique

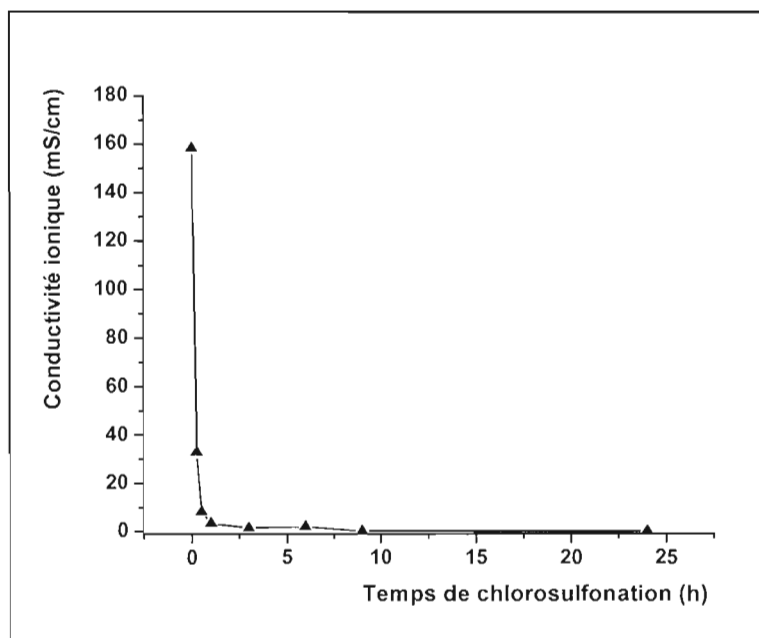
	$t_{\text{chloro.}}$ (h)	$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{amin.}}$ (%)	σ (mS/cm)
Nafion[®] non-modifié hydraté	-	-	-	158,3
ACN	3	24	20	121,8
	6	24	20	117,4
	9	24	20	111,5
	24	24	20	112,9
DMF	3	18	10	219,7
DMF/ACN	3	18	10	181,9
DMF/Tol.	3	18	10	163,5
ACN	3	18	10	84,0
ACN/Tol.	3	18	10	78,1
Toluène	3	18	10	3,1
Toluène	0,25	24	20	32,7
	0,5	24	20	8,2
	1	24	20	3,4
	3	24	20	1,5
	6	24	20	2,0
	9	24	20	0,1
	24	24	20	0,0021
ACN	3	18	30	93,1
Toluène	3	18	30	13,4

N.B. Chlorosulfonation avec chlorure de thionyle et amination avec la N,N-diméthyléthylènediamine. DMF = diméthylformamide, ACN = acétonitrile, tol. = toluène, σ = conductivité ionique. Mélanges 50/50 v/v.

Tableau 3.14Conductivité ionique de membranes de Nafion[®] modifiées avec différents agents d'amination

		$t_{\text{chloro.}}$ (h)	$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{amin.}}$ (%)	Agent d'amination	σ (mS/cm)
Nafion[®]		-	-	-	-	158,3
Toluène		0,25	24	20	Isoamylamine	7,1
		0,5	24	20		0,0061
		1	24	20		0,0017
Toluène		0,25	24	20	Acide sulfanilique*	76,5
		1	24	20		38,1
Tol.	N	3	18	10	N,N-diméthyléthylènediamine	22,3
	E	3	18	10		53,1
ACN	N	3	18	10		145,0
	E	3	18	10		76,9

N.B. Chlorosulfonation avec chlorure de thionyle. Sel de conditionnement : N = NaCl et E = $Et_4NCl \cdot xH_2O$. DMF = diméthylformamide, ACN = acétonitrile, tol. = toluène, σ = conductivité ionique et * = amination effectuée dans le diméthylsulfoxyde.

Figure 3.16 Conductivité ionique de membranes de Nafion[®] modifiées chimiquement en fonction du temps de chlorosulfonation.

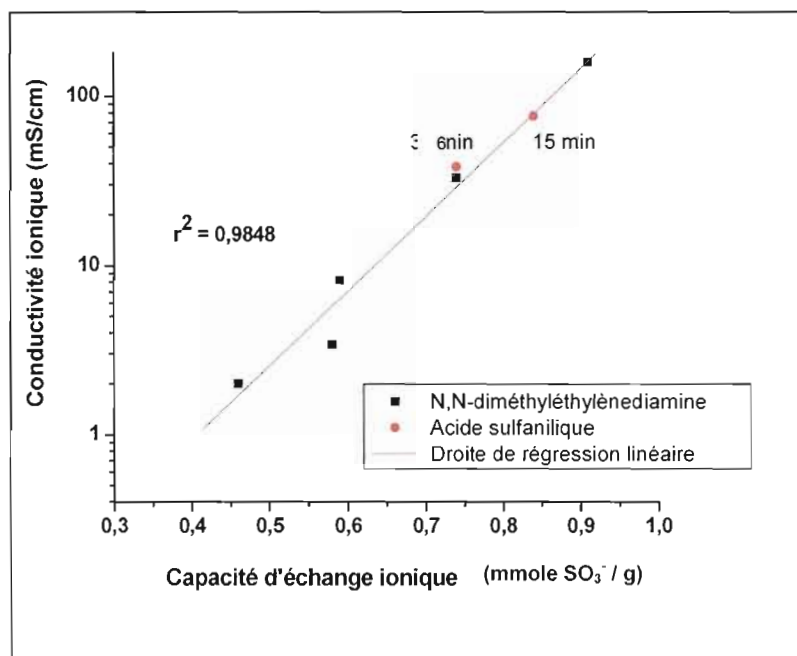


Figure 3.17 Variation du logarithme de la conductivité ionique en fonction de la capacité d'échange ionique correspondante.

Modifications selon les conditions suivantes : carré = temps de chlorosulfonation variable avec 20 % v/v chlorure de thionyle, amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 24 h dans le toluène et cercles = chlorosulfonation 15 ou 60 min avec 20 % v/v chlorure de thionyle dans le toluène, amination avec 20 % v/v acide sulfanilique pendant 24 h dans le DMSO, mêmes procédures.

Il est important de signaler que l'erreur relative sur la mesure de la conductivité ionique est élevée mais n'a pas été déterminée. La conductivité ionique des membranes modifiées est calculée à partir de la mesure de la résistance de la cellule avec et sans membrane. Si la conductivité ionique de la membrane est élevée, la contribution de la membrane à la résistance totale de la cellule est faible et l'erreur sur la mesure est élevée. Lorsque la conductivité ionique est de l'ordre de 10-15 mS/cm ou moins, l'erreur sur la mesure est possiblement plus élevée que la valeur de la conductivité ionique elle-même à cause des faibles différences de conditions expérimentales nécessaires pour créer ces variations (temps, distance des électrodes de travail et de référence, disposition de la membrane). Il est important de constater les tendances générales des conductivités ioniques et de prendre sous toute réserve les valeurs exactes pour chaque modification surtout pour les

modifications extrêmes. Pour cette même raison, il est possible de voir que l'augmentation de la conductivité ionique lorsque la concentration de la N,N-diméthyléthylènediamine augmente de 10 % v/v à 30 % v/v dans le toluène et l'ACN est négligeable (augmentation de 10,3 et 9,1 mS/cm respectivement, tableau 3.13). La réaction de chlorosulfonation semble limitante et avoir beaucoup d'effet sur les propriétés physico-chimiques de la membrane. Le nombre de ponts sulfonamides semble être directement relié au nombre de groupements SO_2Cl . Il est normal d'observer des variations négligeables des propriétés physico-chimiques des membranes modifiées avec différentes concentrations de la N,N-diméthyléthylènediamine puisque cette réaction est effectuée en excès. Les variations des conditions expérimentales ont par la suite été axées sur la chlorosulfonation. Cependant, l'augmentation de la concentration de l'amine devrait favoriser la formation de ponts sulfonamides et ainsi diminuer la conductivité ionique en diminuant la capacité d'échange ionique de la membrane et son taux d'hydratation. Cette diminution importante de la conductivité ionique pour les membranes modifiées dans le toluène avec la N,N-diméthyléthylènediamine semble être la conséquence d'un ensemble de facteurs :

- 1) la modification chimique ;
- 2) la diminution de la capacité d'échange ionique ;
- 3) une plus grande inaccessibilité des groupements sulfonates ;
- 4) la contraction de l'électrolyte polymère dans le plan x-y à cause du toluène ;
- 5) la grosseur des pores qui peuvent être bouchés à cause de la contraction et de l'encombrement stérique causé par les chaînes aliphatiques greffées.

La modification chimique des membranes de Nafion[®] avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans l'acétonitrile a peu d'effet sur la conductivité ionique. Celle-ci diminue seulement de 36,5 mS/cm par rapport à la membrane non-modifiée lorsqu'elle est chlorosulfonée 3 heures et diminue faiblement de 10,3 mS/cm entre 3 et 9 heures de chlorosulfonation. Ceci semble indiquer qu'il n'y a qu'une légère modification de la membrane lors des réactions de modification ou que celle-ci se produit à l'intérieur de la membrane. Il est important de spécifier que l'erreur relative sur ces mesures est élevée.

Ceci explique également la très faible diminution de la capacité d'échange ionique (tableau 3.9).

La conductivité ionique plus élevée de la membrane modifiée dans le diméthylformamide (219,7 mS/cm) peut être expliquée par le gonflement dans le plan x-y de la membrane. Il est possible de remarquer que pour les membranes de Nafion[®] modifiées et conditionnées dans le diméthylformamide, le gonflement dans le plan x-y se traduit par une augmentation de l'épaisseur mesurée (tableau 3.2) [Doyle et al]. L'épaisseur mesurée atteint 276 μm et le taux d'hydratation environ 40 %. En comparaison, la conductivité ionique et le taux d'hydratation du Nafion[®] non-modifié sont respectivement de 158,3 mS/cm et de 33 %. Puisque les zones hydrophiles et ioniques (groupements sulfonates) sont responsables du transport ionique dans la membrane, il est normal d'observer que plus le taux d'hydratation est élevé, plus la conductivité augmente. Il s'agit en fait d'une combinaison entre la grosseur des pores, la capacité d'échange ionique et l'hydrophilicité de la membrane. L'augmentation de la conductivité ionique est possiblement due aux changements morphologiques de la membrane lorsqu'elle est modifiée dans le DMF puisqu'une modification selon les réactions mentionnées plus haut causeraient une diminution de la capacité d'échange ionique et de la conductivité ionique par la formation d'un pont sulfonamide.

Pour la modification chimique avec l'acide sulfanilique, les conductivités ioniques sont de 76,5 et 38,1 mS/cm pour des temps de chlorosulfonation respectifs de 15 minutes et de 60 minutes comparativement aux 158,3 mS/cm du Nafion[®] non-modifié (tableau 3.14). Les diminutions de la capacité d'échange ionique et du nombre de groupements sulfonates expliquent cette tendance.

Lorsque le Nafion[®] est modifié avec l'isoamylamine, les conductivités ioniques sont de 7,5, 0,0061 et 0,0017 mS/cm pour des temps de chlorosulfonation respectifs de 15 minutes, 30 minutes et 1 heure (tableau 3.14). Ces conductivités ioniques sont beaucoup plus basses que celles mesurées pour les modifications chimiques avec la N,N-diméthyléthylènediamine. Ceci est dû à la nature et la structure de l'espèce greffée. L'isoamylamine utilisée pour le greffage est plus hydrophobe et ne comporte pas de groupements chargés en bout de chaîne

aliphatique, qui pourraient contribuer au transport ionique. Plus cette hydrophobicité augmente, plus la conductivité ionique diminue, car la modification a lieu dans la zone hydrophile de la membrane. L'effet de rétraction, dû au toluène, sur l'électrolyte polymère n'est probablement pas négligeable. Le diamètre des pores pourrait être davantage réduit par cet effet de rétraction.

Lorsque les modifications chimiques dans le toluène sont effectuées à partir du Nafion[®]-Na⁺ et du Nafion[®]-Et₄N⁺, les conductivités ioniques sont de 22,3 et 53,1 mS/cm, respectivement. Lorsque les modifications chimiques sont effectuées dans l'acétonitrile, les conductivités ioniques sont respectivement de 145,0 et 76,9 mS/cm. Dans le toluène, il y a une rétraction générale de l'électrolyte polymère [Doyle et *al.*]. L'encombrement stérique (rayon de 3,85 Å comparativement à 1,02 Å pour le Na⁺, Palomo et *al.*) causé par la présence d'ions tétraéthylammonium compense légèrement cette contraction. Ceci explique pourquoi la conductivité ionique est plus élevée avec le contre-ion le plus gros. Dans l'acétonitrile, à cause du gonflement dans le plan x-y, la présence d'un plus gros contre-ion a pour simple effet d'encombrer les pores de la membrane de Nafion[®] et de réduire leurs diamètres apparents. Pour l'ion sodium, cela se traduit par une conductivité ionique plus élevée. Il se peut également que le rendement de la chlorosulfonation et de l'amination soit différent selon le sel et le solvant de modification. Pour le Nafion[®]-Na⁺ et le Nafion[®]-Et₄N⁺ modifiés dans le toluène, les résultats de l'analyse élémentaire (tableau 3.8) montrent respectivement des pourcentages en C de 43,8 et 37,7 %, et des pourcentages en N de 0,6 et 0,8 %. Moins de carbone est détecté pour le Nafion[®]-Et₄N⁺, car la fonction amine du sel semble être bloquée par encombrement stérique des sites SO₃⁻ de la membrane. L'azote observé provient de l'ion tétraéthylammonium et de l'agent d'amination. Il faut également tenir compte qu'il ne faut pas prendre pour absolues ces valeurs, car la spectroscopie du photoélectron-X ne permet qu'une analyse de surface.

3.10 Taux de fuite en méthanol des membranes de Nafion[®]

3.10.1 Mesure du taux de fuite en méthanol

La figure 3.18 montre la voltammétrie cyclique d'une solution 0,5 M en méthanol dans H_2SO_4 0,5 M sur une électrode de platine. La droite d'étalonnage correspondant au pic d'oxydation du méthanol, au potentiel de 0,6 V, est montrée à la figure 3.19 et les taux de fuite en méthanol sont présentés aux tableaux 3.15 et 3.16.

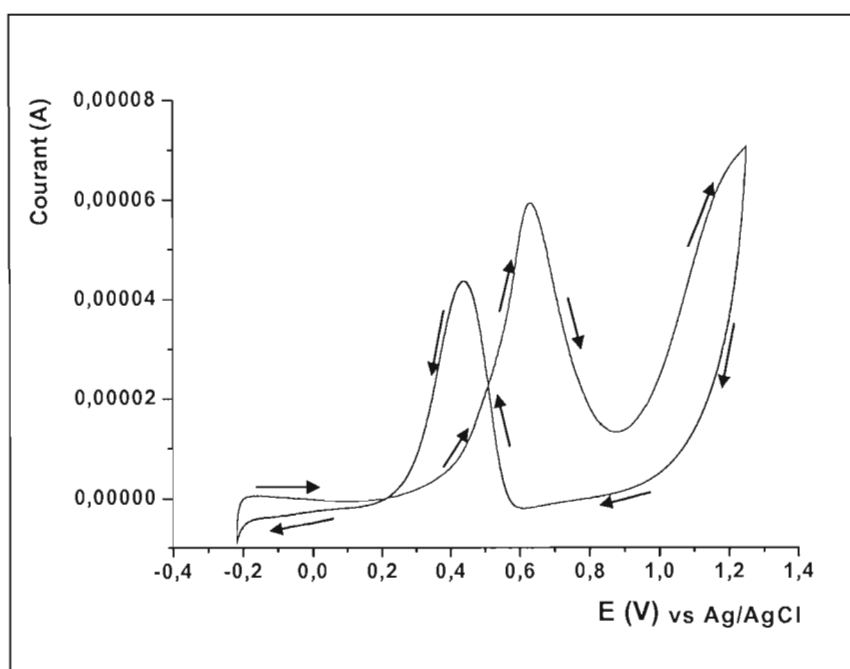


Figure 3.18 Voltampérogramme cyclique à 50 mV/s en présence de 0,5 M en méthanol dans H_2SO_4 0,5 M sur une électrode de platine

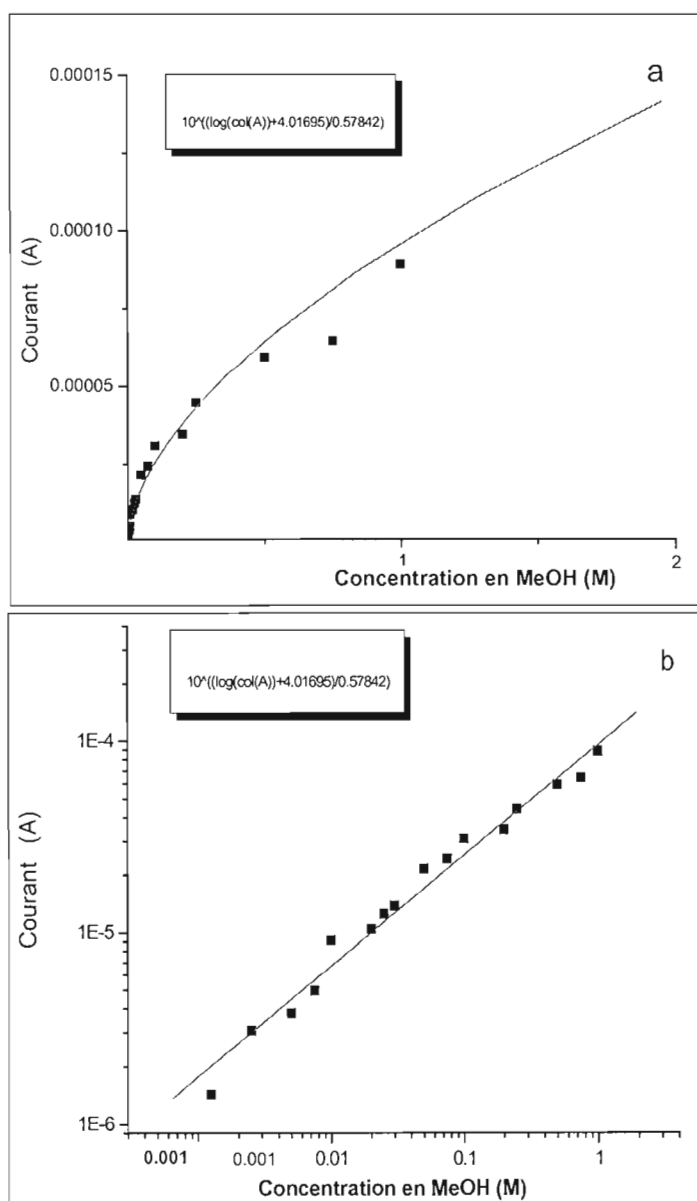


Figure 3.19 Variation du courant d'oxydation en fonction de la concentration du méthanol pour le pic situé à 0,6 V vs Ag/AgCl; (b) courbe d'étalonnage utilisée pour le pic d'oxydation du méthanol situé à 0,6 V vs Ag/AgCl.

Tableau 3.15

Taux de fuite en méthanol de membranes de Nafion[®] selon différentes conditions de modification chimique

	$t_{\text{chloro.}}$ (h)	$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{amin.}}$ (%)	TF_{MeOH} (mmole/s·cm ²)
Nafion[®] non-modifié hydraté	-	-	-	$2,46 \times 10^{-3}$
ACN	3	24	20	$1,99 \times 10^{-3}$
	6	24	20	$1,97 \times 10^{-3}$
	9	24	20	$2,13 \times 10^{-3}$
	24	24	20	$1,93 \times 10^{-3}$
DMF	3	18	10	$2,11 \times 10^{-3}$
DMF/ACN	3	18	10	$1,94 \times 10^{-3}$
DMF/Tol.	3	18	10	$1,71 \times 10^{-3}$
ACN	3	18	10	$1,56 \times 10^{-3}$
ACN/Tol.	3	18	10	$1,54 \times 10^{-3}$
Toluène	3	18	10	$9,58 \times 10^{-5}$
Toluène	0,25	24	20	$2,43 \times 10^{-3}$
	0,5	24	20	$4,95 \times 10^{-4}$
	1	24	20	$9,58 \times 10^{-5}$
	3	24	20	$5,91 \times 10^{-5}$
	6	24	20	$2,49 \times 10^{-5}$
	9	24	20	$3,43 \times 10^{-5}$
	24	24	20	$2,74 \times 10^{-5}$
ACN	3	18	30	$2,74 \times 10^{-3}$
Toluène	3	18	30	$1,19 \times 10^{-4}$

N.B. Chlorosulfonation avec chlorure de thionyle et amination avec la N,N-diméthyléthylènediamine. DMF = diméthylformamide, ACN = acétonitrile, tol. = toluène, TF_{MeOH} = taux de fuite en méthanol. Mélanges 50/50 v/v.

Tableau 3.16
Taux de fuite en méthanol de membranes de Nafion[®] modifiées avec différents agents d'amination

		$t_{\text{chloro.}}$ (h)	$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{amin.}}$ (%)	Agent d'amination	TF_{MeOH} (mmole/s cm ²)
Nafion[®]		-	-	-	-	$2,46 \times 10^{-3}$
Toluène		0,25	24	20	Isoamylamine	$2,75 \times 10^{-4}$
		0,5	24	20		$1,01 \times 10^{-4}$
		1	24	20		$9,23 \times 10^{-6}$
Toluène		0,25	24	20	Acide sulfanilique*	$2,24 \times 10^{-4}$
		1	24	20		$3,29 \times 10^{-4}$
Tol.	N	3	18	10	N,N-diméthyléthylènediamine	$4,23 \times 10^{-4}$
	E	3	18	10		$1,15 \times 10^{-3}$
ACN	N	3	18	10		$6,17 \times 10^{-4}$
	E	3	18	10		$1,41 \times 10^{-3}$

*N.B. Chlorosulfonation avec chlorure de thionyle. Sel de conditionnement : N = NaCl et E = Et₄NCl·xH₂O. DMF = diméthylformamide, ACN = acétonitrile, tol. = toluène, TF_{MeOH} = taux de fuite en méthanol et * = amination dans le diméthylsulfoxyde.*

Lors du balayage anodique, il est possible d'observer un pic d'oxydation dont le maximum est situé à 0,6 V. Ce premier pic est attribué à l'oxydation du méthanol [Ling et al., et Ramya et al.]. La diminution du courant après ce pic d'oxydation est due au recouvrement des sites catalytiques du Pt par les oxydes de surface de Pt formés. Lors du balayage cathodique, la réduction de ces oxydes de surface se produit. Or cette réaction d'adsorption/désorption est peu réversible ce qui entraîne un décalage en potentiel entre le pic aller et le pic retour. Une seconde oxydation du méthanol se produit vers 0,45 V (figure 3.18) [Ramya et al.]. Finalement, les pics associés à la zone de l'hydrogène ne sont pas observés. Ce phénomène est causé par l'adsorption du méthanol sur le catalyseur de Pt pour des concentrations de méthanol supérieures à 0,002 M [Ling et al.]. Le pic observé à partir de 0,9 V peut être attribuable au dégagement d'oxygène néanmoins puisque thermodynamiquement celui-ci devrait se situer vers 1,05 V vs Ag/AgCl, il se peut qu'il s'agisse de l'oxydation d'espèces empoisonnantes du milieu.

Il a été constaté qu'une augmentation de la concentration en méthanol à l'électrode de platine se traduit par une hausse du courant des pics d'oxydation provoquée par un recouvrement plus important de la surface du catalyseur par le méthanol [Ling et al.]. Cette

relation n'est cependant pas linéaire comme représenté à la figure 3.19a. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une compétition existerait entre la vitesse d'adsorption et d'oxydation sur le platine d'espèces intermédiaires organiques adsorbées. Ces espèces organiques, provenant de l'oxydation du méthanol sur le platine, recouvrent et bloquent les sites actifs du platine, ce qui cause une diminution du courant [Ramya et *al.*]. Gasteiger et *al.* ont démontré qu'une hausse de la concentration en méthanol d'un facteur de 100 ne se traduit que par une augmentation d'un facteur de 5 du courant d'oxydation du méthanol. Pour une augmentation d'un facteur de 10 de la concentration de méthanol (entre $7,5 \times 10^{-3}$ et $7,5 \times 10^{-2}$ M), il est possible de constater une hausse d'un facteur de 2 de l'intensité du deuxième pic d'oxydation du méthanol lors du deuxième cycle pour l'établissement de sa droite d'étalonnage.

3.10.2 Modification chimique avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans le toluène

Le taux de fuite en méthanol est relié à plusieurs facteurs comme l'épaisseur de la membrane de Nafion[®], sa capacité d'échange ionique, sa teneur en eau, la température, la concentration du méthanol ajouté, etc [Barragan et *al.*, Ling et *al.*, Ramya et *al.*, Si et *al.*, et Tricoli, 2000]. Dans le cas des DMFCs, le méthanol diffuse au travers de la membrane, vers le compartiment cathodique, via les régions hydrophiles et les canaux ioniques de la membrane échangeuse d'ions [Gierke et *al.*, Kenneth et *al.*, et Heitner-Wirguin]. De plus, la perméation du méthanol par la masse de la membrane de Nafion[®], région hydrophobe formée par le squelette perfluoré, est négligeable [Tricoli, 1998].

Le tableau 3.15 et la figure 3.20 montrent que le taux de fuite en méthanol diminue lorsque la conductivité ionique des membranes de Nafion[®] modifiées dans le toluène pour différents temps de chlorosulfonation et avec la N,N-diméthyléthylènediamine diminue. Le taux de fuite en méthanol diminue d'un facteur de 100 pour la membrane de Nafion[®] non-modifiée ($2,46 \times 10^{-3}$ mmole/s·cm²) après une chlorosulfonation de 24 heures ($2,74 \times 10^{-5}$ mmole/s·cm²). Il faut également noter que le taux de fuite au méthanol se stabilise vers $2,74 \times 10^{-5}$ mmole/s·cm², et ce malgré le fait que la conductivité ionique continue à décroître. Ceci est possiblement dû à la sensibilité de la technique de mesure qui doit être près de

1×10^{-5} mmole /s.cm². Le temps nécessaire à la mesure pour obtenir un taux de fuite en méthanol, lorsque le temps de chlorosulfonation est élevée, est long puisque la diffusion du méthanol au travers de la membrane est plus difficile étant donné la diminution de la capacité d'échange ionique de celle-ci. L'évaporation du méthanol ainsi que des possibles facteurs non inclus dans l'équation 30 peuvent contribuer à ce niveau de sensibilité.

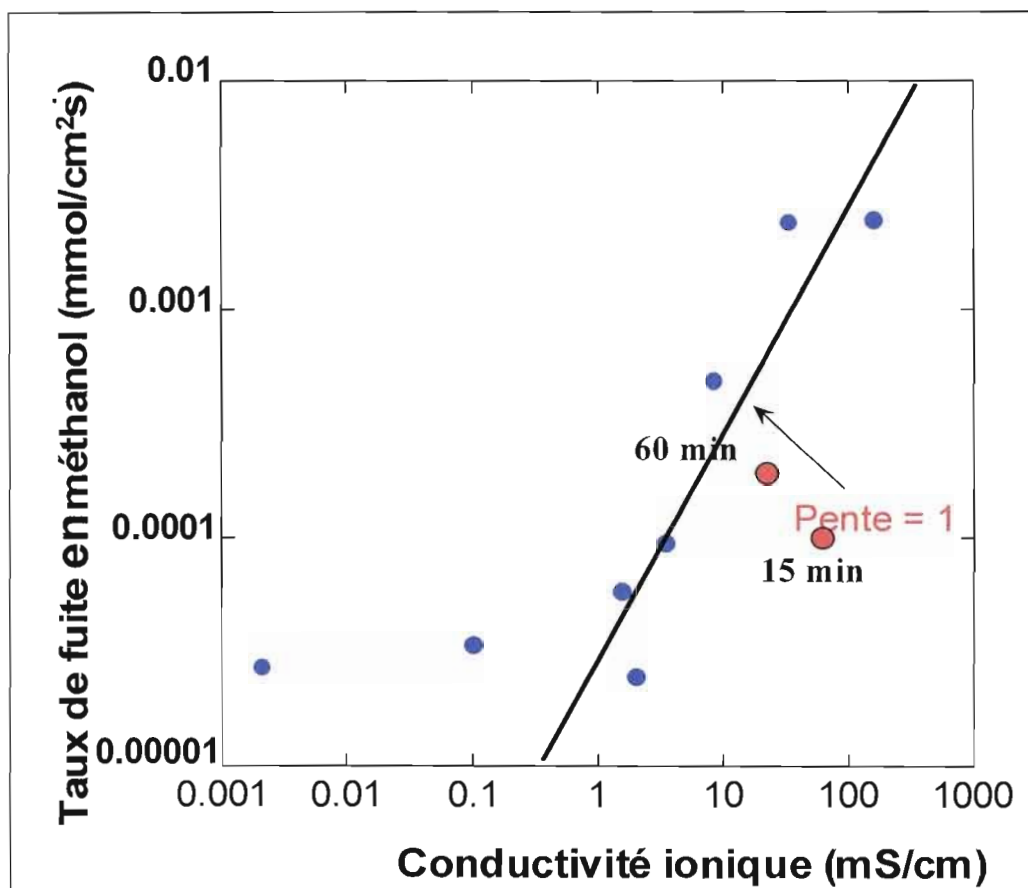


Figure 3.20 Variation du taux de fuite en méthanol des membranes de Nafion® modifiées chimiquement selon les conditions suivantes : différents temps de chlorosulfonation avec 20 % v/v chlorure de thionyle suivie d'une amination avec la N,N-diméthyléthylènediamine (20 % v/v dans le toluène) ou l'acide sulfanilique (20 % v/v dans le toluène) (rouge) pendant 24 h.

Modifications selon les conditions suivantes (bleu) : différents temps de chlorosulfonation avec 20 % v/v chlorure de thionyle, amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 24 h dans le toluène. Rouge : chlorosulfonation 15 ou 60 min avec 20 % v/v chlorure de thionyle dans toluène, amination avec 20 % v/v acide sulfanilique pendant 24 heures dans DMSO, mêmes procédures.

Il semble que la diminution de la conductivité ionique compense la diminution du taux de fuite en méthanol, car la droite de la figure 3.20 est pratiquement de pente unitaire. Une relation linéaire du log de la conductivité ionique en fonction du log de la perméation au méthanol du Nafion[®] modifié est également obtenue par Pivovar et *al.*, et par Si et *al.* Cette relation linéaire a une pente pratiquement unitaire dans le cas de Pivovar et *al.* Ceci peut s'expliquer par la diminution des groupements acides (capacités d'échange ionique) de la membrane de Nafion[®] par la modification chimique. Les groupements SO₃⁻ sont responsables du transport des protons, et de par leur hydrophilicité, ils sont aussi responsables du transport du méthanol (figure 3.21).

Tableau 3.17

Nombre de moles d'eau par mole de groupements sulfonates (λ) et facteur de performance de membranes de Nafion[®] modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine

	$t_{\text{chloro.}}$ (h)	$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{amin.}}$ (%)	λ (mmole H ₂ O/mmole SO ₃ ⁻)	Facteur de performance
Nafion[®]	-	-	-	11	1
ACN	3	24	20	14	0,95
	6	24	20	14	0,93
	9	24	20	14	0,81
	24	24	20	14	0,90
DMF	3	18	10	25	1,6
DMF/ACN	3	18	10	15	1,5
DMF/Tol.	3	18	10	14	1,5
ACN	3	18	10	12	0,84
ACN/Tol.	3	18	10	13	0,79
Tol.	3	18	10	19	0,49
Toluène	0,25	24	20	11	0,21
	0,5	24	20	13	0,26
	1	24	20	13	0,55
	3	24	20	15	0,39
	6	24	20	19	1,2
	9	24	20	21	0,05
	24	24	20	76	0,001 (0)
ACN	3	13	30	14	0,77
Toluène	3	18	30	10	0,53

N.B. Chlorosulfonation avec 20 % v/v chlorure de thionyle. $t_{\text{chloro.}}$ = temps de chlorosulfonation, $t_{\text{amin.}}$ = temps d'amination, $C_{\text{amin.}}$ = Concentration de l'agent d'amination, λ = mmol H₂O/mmole SO₃⁻, ACN = acétonitrile, DMF = diméthylformamide et tol. = toluène.

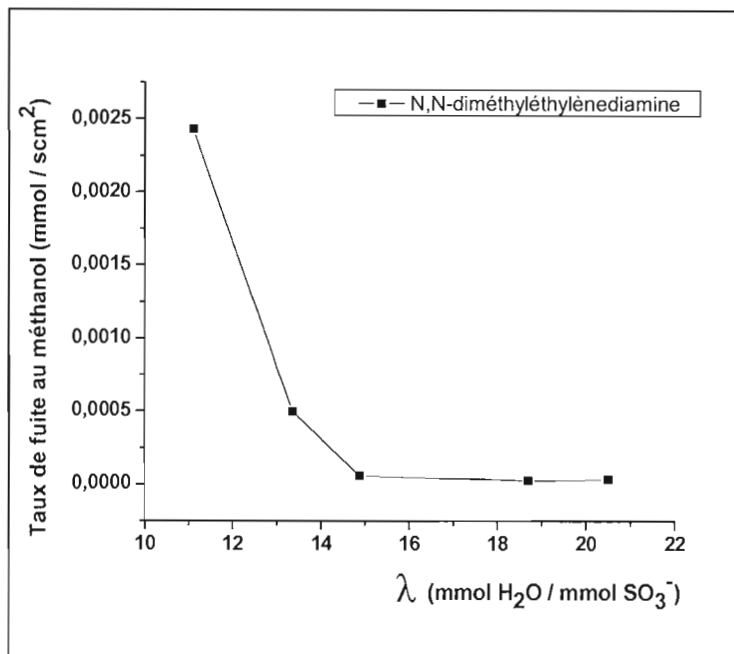


Figure 3.21 Variation du taux de fuite en méthanol en fonction de λ (mmol H₂O / mmol SO₃⁻).

Modifications selon les conditions suivantes : temps de chlorosulfonation variable avec 20 % v/v chlorure de thionyle, amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 24 h dans le toluène.

Plus la modification chimique est importante, plus le nombre de groupements sulfonates diminue. Une diminution de la capacité d'échange ionique entraîne la diminution de la conductivité ionique et du taux de fuite en méthanol [Meier et *al.* et Tricoli et *al.*, 2000]. Il semble donc que la modification de la membrane cause un blocage semblable aux transports des protons et du méthanol. Le toluène semble contribuer à la contraction de la membrane de Nafion[®] sur elle-même, comme montré au tableau 3.1 [Doyle et *al.*]. Ceci est un paramètre important, car il a été démontré que la largeur des pores dans la membrane influence le taux de fuite en méthanol [Choi et *al.*]. Les facteurs de performance de ces membranes modifiées (tableau 3.17) sont inférieurs à celui de la membrane non-modifiée car la conductivité ionique diminue de façon plus importante que le taux de fuite en méthanol (tableau 3.13 et 3.15). Le facteur de performance d'une membrane modifiée correspond au rapport entre la conductivité ionique et le taux de fuite en méthanol (par rapport à la membrane de Nafion[®] non-modifiée). La conductivité ionique de la membrane ayant été

chlorosulfonée pendant six heures dans le toluène est de 2,0 mS/cm. Le taux de fuite en méthanol de cette membrane modifiée est de $2,49 \times 10^{-5}$ mmole/s·cm². Lorsque la conductivité ionique est de l'ordre de 10-15 mS/cm ou moins, elle est très difficile à déterminer avec précision. Une petite variation de la disposition de la membrane et/ou de la distance des électrodes de travail et/ou de référence peut causer une erreur relative non négligeable sur la mesure. L'erreur, dans ces cas, est possiblement plus élevée que la valeur de la conductivité ionique elle-même. Une même situation est à observée lorsque le taux de fuite en méthanol est très bas. Ceci peut causer une variation du facteur de performance comme celui de 1,2 calculé pour la membrane ayant été chlorosulfonée pendant six heures dans le toluène.

3.10.3 Modification chimique avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans différents solvants

Il a été jugé nécessaire de modifier des membranes de Nafion® dans différents solvants car le gonflement de l'électrolyte polymère dépend de la nature des solvants utilisés. L'utilisation de différents solvants organiques, dont le diméthylformamide, l'acétonitrile ou une combinaison de ces deux solvants, lors de la modification de la membrane, ne semble influencer que très légèrement le taux fuite en méthanol, sauf dans le cas du toluène. Pour la modification chimique dans l'acétonitrile, avec la N,N-diméthyléthylènediamine, le taux de fuite en méthanol diminue légèrement de $2,46 \times 10^{-3}$ à $2,00 \times 10^{-3}$ mmole/s·cm², quelque soit le temps de chlorosulfonation (tableau 3.15). La baisse du taux de fuite en méthanol peut être en partie provoquée par une diminution du taux d'hydratation des membranes modifiées. Elle est liée à la hausse du rapport λ (mmole H₂O/mmole SO₃⁻), donc à la forte diminution de la capacité d'échange ionique (tableaux 3.9 et 3.17). Lorsque le diméthylformamide est utilisé (pur ou dans un mélange), le taux de fuite en méthanol diminue légèrement de $2,46 \times 10^{-3}$ à $1,93 \times 10^{-3}$ mmole/s·cm². Il est possible d'observer une diminution du taux de fuite en méthanol avec une diminution du gonflement de l'électrolyte polymère [Choi et *al.* et Doyle et *al.*]. Ceci peut être vérifié par la mesure de l'épaisseur des membranes de Nafion® qui augmente suivant l'ordre : toluène (contraction ou faible augmentation), acétonitrile (225 µm) et diméthylformamide (276 µm); ceci suit également le taux d'hydratation de ces membranes, soit 17, 19 et 41 %, respectivement. Des épaisseurs de 276, 235 et 215 µm sont

mesurées, respectivement, dans le diméthylformamide seul, lorsque celui-ci est mélangé à de l'acétonitrile et à du toluène (tableau 3.2). S'il n'y a pas de gonflement dans le plan x et y simultanément, le taux de fuite en méthanol est moins élevé et la résistance ohmique est plus importante [Jung et *al.*]. Cette réduction du taux de fuite en méthanol peut être attribuée à l'augmentation de la résistance au transfert de masse de l'électrolyte polymère. Le taux de fuite en méthanol étant fortement influencé par la longueur et le diamètre des pores et des canaux de l'électrolyte polymère, il est normal d'obtenir des taux de fuite en méthanol différents pour des solvants démontrant des taux de gonflement différents [Choi et *al.*]. Aucune modification chimique significative ne semble se produire lorsque le solvant de modification est l'acétonitrile ou le diméthylformamide. En effet, la figure 3.5 ne montre aucun changement dans les topographies de surface ou dans les coupes transversales des électrolytes polymères modifiés dans l'ACN ou dans le DMF. Lorsque le DMF est utilisé, aucun changement de couleur ou de flexibilité n'est à signaler à aucune des étapes de modification. Ceci semble indiquer qu'aucune modification significative ne s'est produite au cours des réactions chimiques. La température étant aux près de 153 °C lors de la chlorosulfonation, lorsque le DMF est utilisé comme solvant de modification, il est possible que la décomposition du chlorure de thionyle se produise puis influence à la baisse la chlorosulfonation de la membrane. Des facteurs de performance légèrement supérieurs à 1 sont calculés lorsque le DMF est utilisé comme solvant de modification. Ceci est normal puisque la conductivité ionique augmente de 158,3 à 219,7 mS/cm et que le taux de fuite en méthanol diminue légèrement de $2,46 \times 10^{-3}$ à $2,11 \times 10^{-3}$ mmole/s·cm² lorsque la membrane est modifiée dans le DMF (tableaux 3.13 et 3.16). Les membranes modifiées dans l'ACN démontrent une conductivité ionique et un taux de fuite en méthanol similaires à la membrane de Nafion[®] non-modifiée, il est donc normal d'observer un facteur de performance égal à environ 1 c'est-à-dire de 0,95 à 0,81 (tableau 3.17). Il faut noter que tous les paramètres mesurés sont similaires à ceux du Nafion[®] non-modifié pour les membranes modifiées dans l'acétonitrile ce qui semble encore une fois indiquer qu'aucune modification structurale significative ne s'est produite.

Différentes concentrations de 10 et 30 % ont été utilisées afin d'évaluer leur effet sur le taux de fuite en méthanol et la conductivité ionique. Les taux de fuite en méthanol et les

conductivités ioniques sont similaires quelque soit le solvant pour les mêmes conditions de modification. Les taux de fuite en méthanol et les conductivités ioniques sont stables malgré une différence de 20 % pour la concentration de l'amine (tableaux 3.13 et 3.15). La réaction d'amination semble avoir un impact moins important que la réaction de chlorosulfonation car c'est cette dernière qui limite la réaction d'amination. Le nombre de ponts sulfonamides semble être directement relié au nombre de groupements SO_2Cl . Il est normal d'observer des variations négligeables des propriétés physico-chimiques des membranes modifiées avec différentes concentrations de la N,N-diméthyléthylènediamine puisque cette réaction est effectuée en excès. Les différences observées pour les taux de fuite en méthanol et les conductivités ioniques peuvent être dues à l'erreur expérimentale de la mesure. C'est pourquoi, la variation du temps de chlorosulfonation a été plus largement étudiée pour les autres modifications chimiques.

3.10.4 Modification chimique avec l'acide sulfanilique

La modification chimique du Nafion[®] avec l'acide sulfanilique dans le DMSO et pour des temps de chlorosulfonation de 15 et 60 minutes, permet d'obtenir des taux de fuite en méthanol respectifs de $2,24 \times 10^{-4}$ et $3,29 \times 10^{-4}$ mmole/s·cm², comparativement aux $2,46 \times 10^{-3}$ mmole/s·cm² pour le Nafion[®] non-modifié. Ceci représente une diminution d'un facteur de 10 (tableau 3.16). Le plafonnement des taux d'hydratation (21 et 23 %) et des valeurs de λ (14 et 17 mmole H₂O/mmol SO₃⁻) de ces électrolytes polymères modifiés pourrait expliquer les deux valeurs très similaires des taux de fuite en méthanol, pour des temps de chlorosulfonation différents (tableau 3.18) [Tricoli et al., 2000].

Tableau 3.18

Nombre de moles d'eau par mole de groupements sulfonates (λ) et facteur de performance de membranes de Nafion® modifiées avec l'isoamylamine, acide sulfanilique et la N,N-diméthyléthylènediamine

		$t_{\text{chloro.}}$ (h)	$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{ami n.}}$ (%)	Agent d'amination	λ (mmole H ₂ O/mmole SO ₃ ⁻)	Facteur de performance
Nafion®		-	-	-	-	11	1
Toluène		0,25	24	20	Isoamylamine	13	0,40
		0,5	24	20		29	0,0009 (0)
		1	24	20		31	0,003 (0)
		0,25	24	20	Acide sulfanilique*	14	5,3
		1	24	20		17	1,8
Tol.	N	3	18	10	N,N-diméthyléthylènediamine	68	0,82
	E	3	18	10		13	0,72
ACN	N	3	18	10		12	3,7
	E	3	18	10		35	0,84

Chlorosulfonation avec 20 % v/v chlorure de thionyle. Sel de conditionnement : N = NaCl ou E = Et₄NCl·xH₂O. $t_{\text{chloro.}}$ = temps de chlorosulfonation, $t_{\text{amin.}}$ = temps d'amination, $C_{\text{amin.}}$ = concentration de l'agent d'amination, λ = mmol H₂O/mmol SO₃⁻, ACN = acétonitrile, tol. = toluène et * = amination dans le diméthylsulfoxyde.

L'encombrement stérique créé par le noyau benzénique greffé peut également expliquer pourquoi le taux de fuite en méthanol semble plafonner après seulement 15 minutes de chlorosulfonation (tableau 3.16). La réaction chimique serait alors d'un point de vue réactionnel limitée à ces valeurs. Les répulsions électrostatiques entre les groupements sulfonates de l'agent d'amination et les groupements sulfonates de la membrane qui n'ont pas réagi peuvent influencer le taux de fuite en méthanol. Les épaisseurs de 215 et 236 μm , comparativement aux 221 et 250 μm obtenus dans le toluène avec la N,N-diméthyléthylènediamine, peuvent être expliquées par un rendement différent des réactions de modification et un taux de greffage plus faible avec l'acide sulfanilique.

Les facteurs de performance pour la modification avec l'acide sulfanilique sont montrés au tableau 3.18. Le meilleur facteur de performance obtenu est 5,3 par rapport au facteur de performance 1 pour le Nafion[®] non-modifié. Ce facteur de performance a été calculé pour la membrane de Nafion[®] ayant subi une chlorosulfonation de 15 minutes et une amination avec l'acide sulfanilique dans le DMSO de 24 heures. Ce facteur s'explique par le fait que le taux de fuite en méthanol a diminué de façon plus significative que la conductivité ionique, conséquence d'un encombrement stérique accru des pores et des canaux du Nafion[®] modifié.

3.10.5 Modification chimique avec l'isoamylamine

Pour les membranes de Nafion[®] modifiées dans le toluène avec l'isoamylamine, il est possible d'observer, au tableau 3.16, des taux de fuite en méthanol beaucoup plus faibles que ceux obtenus pour la modification chimique avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans les mêmes conditions. Les taux de fuite en méthanol sont de $2,75 \times 10^{-4}$, $1,01 \times 10^{-4}$ et $9,23 \times 10^{-6}$ mmole/s·cm² pour des temps de chlorosulfonation de 15, 30 et 60 minutes, respectivement. Ceci peut s'expliquer par la plus forte hydrophobicité de la membrane modifiée avec l'isoamylamine. Plus l'espèce greffée est hydrophobe, plus la conductivité ionique et le taux de fuite en méthanol diminuent, ces deux phénomènes ayant lieu dans la zone ionique hydrophile de la membrane de Nafion[®] [Choi et *al.*, Ramya et *al.*, Tricoli, 1998, et Tricoli et *al.*, 2000]. L'isoamylamine ne comporte pas d'amine chargée positivement en bout de chaîne

aliphatique. L'isoamylamine greffée ne contribue donc pas au transport ionique et peut uniquement influencer le réseau ionique hydrophile de l'électrolyte polymère. Comme pour les autres agents d'amination utilisés, l'effet du toluène n'est probablement pas négligeable et le diamètre des pores pourrait diminuer davantage par l'effet de rétraction de la membrane. Les facteurs de performance au tableau 3.18 demeurent relativement bas à cause de la baisse importante de la conductivité ionique par rapport au taux de fuite en méthanol.

3.10.6 Modification chimique du Nafion[®]-Na⁺ et Nafion[®]-Et₄N⁺

Le tableau 3.16 montre que l'utilisation de NaCl 1 M comme sel de conditionnement permet d'obtenir des taux de fuite en méthanol de $4,23 \times 10^{-4}$ et $6,17 \times 10^{-4}$ mmole/s·cm² lorsque le Nafion[®] est modifié dans le toluène et l'acétonitrile, respectivement. Les taux de fuite en méthanol, lorsque le sel utilisé est Et₄NCl 1 M, sont respectivement de $1,15 \times 10^{-3}$ et $1,41 \times 10^{-3}$ mmole/s·cm² pour les mêmes solvants. L'ajout d'un sel peut modifier la taille et la morphologie des régions hydrophiles de l'électrolyte polymère. L'hydrophobicité et la taille du sel peuvent modifier la sélectivité, la capacité d'échange ionique et les phénomènes de transport de masse dans la membrane [Schrenk et *al.*]. Le transport du méthanol augmente lorsque Et₄NCl est utilisé car la grandeur des pores dans le Nafion[®] augmente également. Ceci est causé par la taille importante du contre-ion qui crée une expansion du diamètre des pores [Palomo et *al.*]. Selon Schrenk et *al.*, une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle (NH₄Br et Et₄NBr) permet d'augmenter le diamètre des pores et de favoriser le transfert de masse. Le gonflement dû à l'utilisation de l'acétonitrile comme solvant de modification a peu d'impact sur le taux de fuite en méthanol comme expliqué précédemment. Le toluène, pour sa part, conduit à une rétraction des pores et des canaux. Ceci, pour le même sel de conditionnement, contribue à l'obtention de capacités d'échange ionique et de conductivités ioniques plus faibles que dans l'acétonitrile. De plus, les modifications chimiques sont beaucoup plus efficaces dans le toluène, comme montré précédemment, que pour les autres solvants organiques. Les résultats pour l'acétonitrile et le toluène sont différents, probablement à cause d'une compétition entre le taux de gonflement, le rendement de la modification chimique et l'encombrement stérique provoqué par les contre-ions.

3.11 Taux de fuite en Zn^{2+} : électrodialyses

Un profil typique de la variation de la différence de potentiel de la cellule électrochimique en fonction du temps d'électrodialyse est représenté à la figure 3.22. Les valeurs de la différence de potentiel enregistrées et des taux de fuite en Zn^{2+} , pour des membranes modifiées, en utilisant des temps de chlorosulfonation de 15 à 180 minutes et différents solvants, sont montrés aux figures 3.23 et 3.24, respectivement, et aux tableaux 3.19 et 3.20.

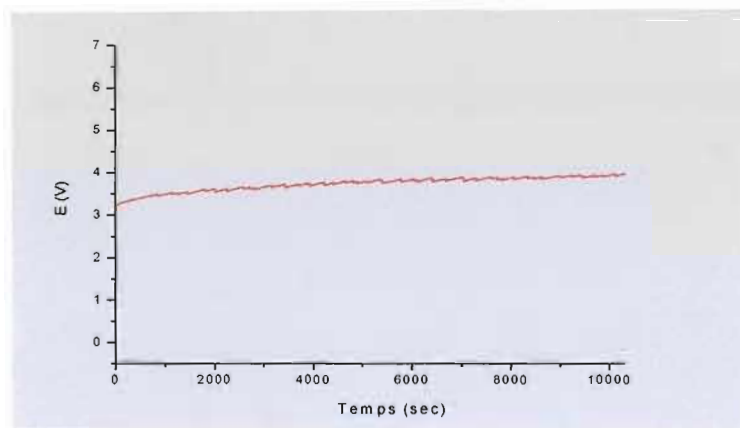


Figure 3.22 Profil caractéristique de la différence de potentiel de la cellule en fonction du temps d'électrodialyse en milieu acide pour une membrane modifiée dans l'acétonitrile (chlorosulfonation de 9 h et amination de 24 h avec la N,N-diméthyléthylènediamine).

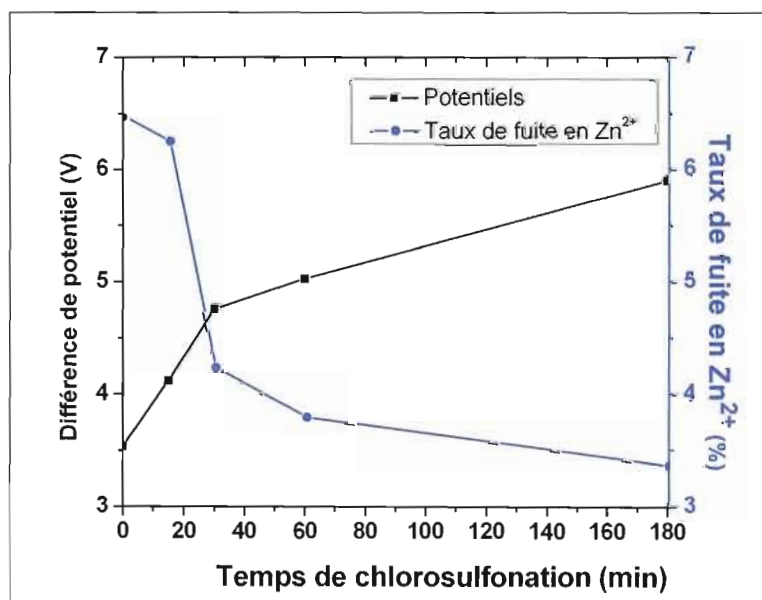


Figure 3.23 Variation du taux de fuite en Zn^{2+} et de la différence de potentiel d'électrodialyse en fonction du temps de chlorosulfonation.

Modifications selon les conditions suivantes : temps de chlorosulfonation variable avec 20 % v/v chlorure de thionyle, amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 24 h dans le toluène.

Tableau 3.19

Taux de fuite en Zn^{2+} de membranes de Nafion[®] selon différentes conditions de modification chimique pour les électrodialyses

	$t_{\text{chloro.}}$ (h)	$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{amin.}}$ (%)	TF_{Zn} (%)
Nafion[®] non-modifié hydraté	-	-	-	6,47
ACN	3	24	20	5,99
	6	24	20	6,01
	9	24	20	6,03
	24	24	20	5,94
DMF	3	18	10	5,75
DMF/ACN	3	18	10	5,68
DMF/Tol.	3	18	10	5,68
ACN	3	18	10	5,66
ACN/Tol.	3	18	10	5,97
Toluène	3	18	10	4,84
Toluène	0,25	24	20	6,25
	0,5	24	20	4,23
	1	24	20	3,79
	3	24	20	3,36
	6	24	20	1,51
	9	24	20	0,55
	24	24	20	1,63
ACN	3	18	30	5,76
Toluène	3	18	30	3,92

Chlorosulfonation avec chlorure de thionyle et amination avec la *N,N*-diméthyléthylènediamine. DMF = diméthylformamide, ACN = acétonitrile, tol. = toluène. TF_{Zn} = taux de fuite en Zn^{2+} Mélanges 50/50 v/v.

Tableau 3.20

Taux de fuite en Zn^{2+} de membranes de Nafion[®] modifiées avec différents agents d'amination pour les électrodialyses

		$t_{\text{chloro.}}$ (h)	$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{amin.}}$ (%)	Agent d'amination	TF_{Zn} (%)
Nafion [®]		-	-	-	-	6,47
Toluène		0,25	24	20	Isoamylamine	-
		0,5	24	20		-
		1	24	20		-
Toluène		0,25	24	20	Acide sulfanilique*	6,25
		1	24	20		5,75
Tol.	N	3	18	10	N,N-diméthyléthylènediamine	6,47
	E	3	18	10		6,43
ACN	N	3	18	10		6,44
	E	3	18	10		6,47

N.B. Chlorosulfonation avec chlorure de thionyle. Sel de conditionnement : N = NaCl et E = $\text{Et}_4\text{NCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. DMF = diméthylformamide, ACN = acétonitrile, tol. = toluène, TF_{Zn} = taux de fuite en Zn^{2+} et * = amination dans le diméthylsulfoxyde.

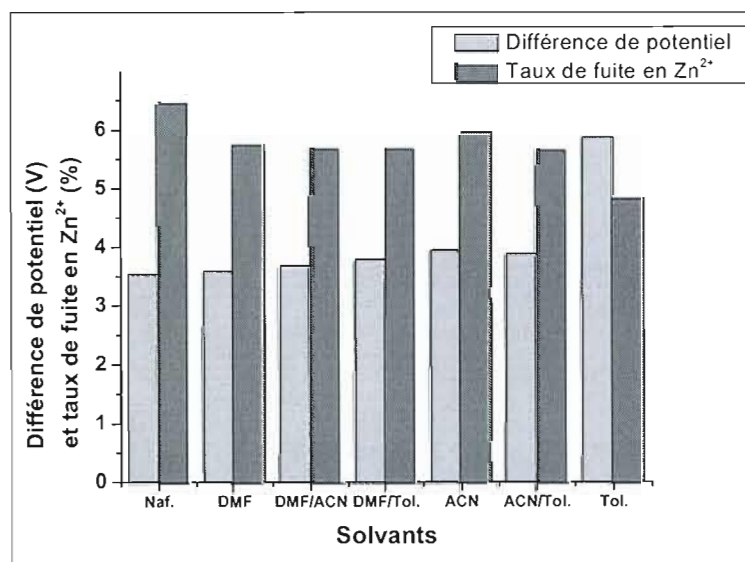


Figure 3.24 Variation de la différence de potentiel d'électrodialyse et du taux de fuite en Zn^{2+} pour différents solvants utilisés pour la modification.

Chlorosulfonation avec 20 % v/v chlorure de thionyle pendant 3 h suivies d'une amination avec 10 % v/v N, N-diméthyléthylènediamine pendant 18 h. Tous les mélanges de solvants sont de 50 % v/v.

Une augmentation du temps de chlorosulfonation entraîne une hausse de la différence de potentiel mesurée en cours d'électrodialyse et une diminution du taux de fuite en Zn^{2+} (figure 3.23). Ces phénomènes sont provoqués par plusieurs paramètres comme pour le taux de fuite en méthanol. Le transfert de charge s'effectue via les zones ioniques et hydrophiles et un groupement sulfonate est remplacé par un pont sulfonamide lors de la modification chimique, d'où les relations de linéarité entre le taux de fuite en Zn^{2+} et la capacité d'échange ionique (figure 3.25), et entre λ (mmole H_2O /mmole SO_3^-) et le taux de fuite en Zn^{2+} (figure 3.26). La diminution du taux de fuite en Zn^{2+} peut être en partie provoquée par une baisse du taux d'hydratation des membranes modifiées dans le toluène. Cette baisse du taux de fuite en Zn^{2+} est liée à la hausse du rapport λ (mmole H_2O /mmole SO_3^-), donc à la forte diminution de la capacité d'échange ionique (tableaux 3.9, 3.17 et 3.19). Plus la modification chimique est importante, plus le taux d'hydratation et le nombre de groupements sulfonates diminuent. Lorsque le taux d'hydratation baisse, les phénomènes de transport de masse et de transport ionique s'effectuent plus lentement, d'où un taux de fuite en Zn^{2+} qui diminue.

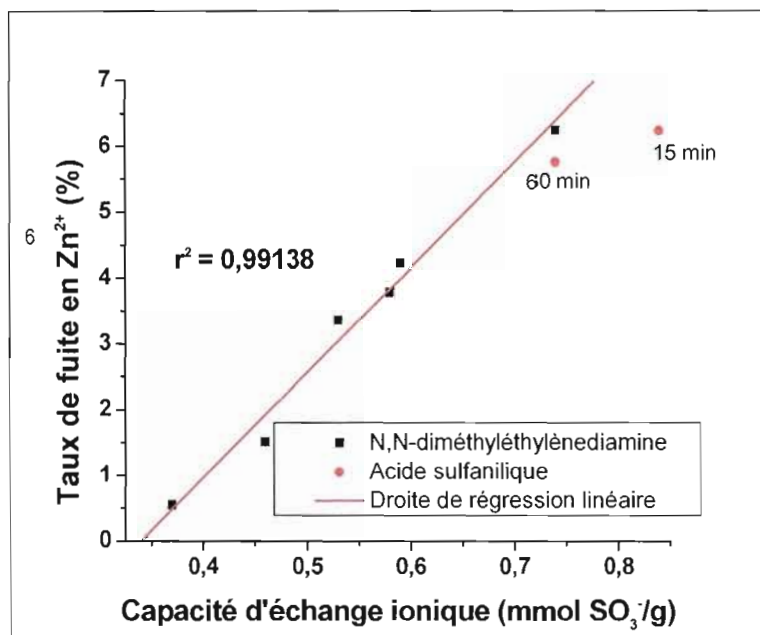


Figure 3.25 Variation du taux de fuite en Zn²⁺ en fonction de la capacité d'échange ionique.

Modifications selon les conditions suivantes (noir) : temps de chlorosulfonation variable avec 20 % v/v chlorure de thionyle, amination avec 20 % v/v N,N-diméthyléthylènediamine pendant 24 h dans le toluène suivie d'une hydrolyse de 24 h. Rouge : chlorosulfonation 15 ou 60 min avec 20 % v/v chlorure de thionyle dans toluène, amination avec 20 % v/v acide sulfanilique pendant 24 heures dans DMSO, mêmes procédures.

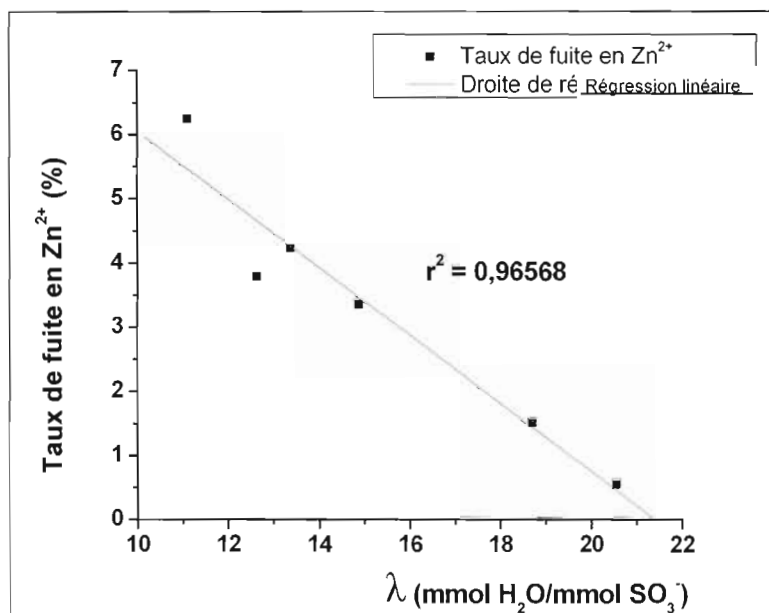


Figure 3.26 Variation du taux de fuite en Zn^{2+} en fonction du nombre de moles d'eau par mole de groupements sulfonates (λ).

Chlorosulfonation avec 20 % v/v chlorure de thionyle, amination avec 20 % v/v N,N-diméthylènediamine dans le toluène.

Plus la résistance ionique de la membrane est importante (tableaux 3.13 et 3.14), plus la différence de potentiel observée (tableaux 3.19 et 3.20) au cours de l'électrodialyse est élevée ($E = RI$ où I est une constante). En effet, plus la résistance ionique de la membrane est élevée, plus le transport de charge (ou la conductivité) s'effectue difficilement. Pour cette raison, il serait intéressant d'utiliser une membrane de Nafion 112[®]. Son épaisseur étant plus de trois fois inférieure à celle de la Nafion 117[®], la résistance ionique associée à la membrane et donc la différence de potentiel observée au cours de l'électrodialyse serait diminuée. Sa sélectivité pourrait possiblement être augmentée plus facilement à l'aide des réactions chimiques mentionnées précédemment.

La baisse du taux de fuite en Zn^{2+} peut être en partie provoquée par une diminution du taux d'hydratation des membranes modifiées. Elle est liée à la hausse du rapport λ (mmole H_2O /mmole SO_3^-), donc à la forte diminution de la capacité d'échange ionique (tableaux 3.9, 3.17 et 3.19). Plus la modification chimique est importante, plus le taux

d'hydratation et le nombre de groupements sulfonates diminuent. Lorsque le taux d'hydratation baisse, les phénomènes de transport de masse et de transport ionique s'effectuent plus lentement, d'où un taux de fuite en Zn^{2+} qui diminue.

Les terminaisons des chaînes aliphatiques greffées sont chargées positivement. Si le pKa de la fonction amine terminale (pKa de 11, Breau et Vollhardt et Schore) ne varie pas suite au greffage, celle-ci sera protonée au pH utilisé pour l'électrodialyse (H_2SO_4 0,5 M). Plus la modification chimique est importante, plus ces charges sont nombreuses dans la structure membranaire. Il s'effectue alors une répulsion électrostatique importante entre le Zn^{2+} en solution et ces amines protonées. De plus, il y a un encombrement stérique des pores et des canaux par ces chaînes aliphatiques et une rétraction de la membrane de Nafion® sur elle-même à cause du toluène [Doyle et *al.*].

Les différences de potentiel mesurées en électrodialyse, pour les membranes modifiées dans l'acétonitrile, le DMF ou une combinaison de ces solvants (figure 3.23), avec la N,N-diméthyléthylènediamine, restent similaires aux différences de potentiel mesurées pour le Nafion® non-modifié (entre 3,5 et 4,0 V) pour une électrodialyse effectuée à 50 mA/cm². Ceci semble une fois de plus confirmer le fait que les modifications chimiques dans ces solvants sont très faibles. Lorsque le DMF est utilisé comme solvant de modification, la température de chlorosulfonation est d'environ 153 °C. Il est possible que la décomposition du chlorure de thionyle (décomposition à partir de 140 °C) se produise puis influence à la baisse la chlorosulfonation de la membrane. Il est donc tout à fait normal d'observer des potentiels similaires pour des membranes ayant des conductivités ioniques similaires (tableau 3.13). Pour la même raison, les taux de fuite en Zn^{2+} sont également semblables à ceux obtenus sur le Nafion® non-modifié, aux alentours de 6 %.

Il est également possible de constater que la variation de la concentration en N,N-diméthyléthylènediamine lors de l'amination a très peu d'impact sur le taux de fuite en Zn^{2+} mesuré lors des électrodialyses, comme montré au tableau 3.19.

La figure 3.25 montre que le taux de fuite en Zn^{2+} varie linéairement en fonction de la capacité d'échange ionique pour les membranes de Nafion[®] modifiées dans le toluène avec la N,N-diméthyléthylènediamine. La permselectivité de ces membranes augmente lorsque la CEI diminue. Sur la figure, les points rouges sont obtenus en utilisant l'acide sulfanilique comme agent d'amination et le DMSO comme solvant. Les membranes modifiées avec l'acide sulfanilique montrent une permselectivité comparable au Nafion[®] non-modifié car il n'y a pas formation de couche chargée positivement en surface ni à l'intérieur de la membrane. Le taux de fuite en Zn^{2+} diminue lorsque le temps de chlorosulfonation passe de 15 à 60 minutes (figure 3.25).

Il est aussi constaté que l'utilisation de sel de conditionnement n'a aucun effet en électrodialyse sur le taux de fuite en Zn^{2+} , quelque soit le sel ($\text{NaCl} \Rightarrow \text{Nafion}^{\text{®}}\text{-Na}^+$ ou $\text{Et}_4\text{NCl} \Rightarrow \text{Nafion}^{\text{®}}\text{-Et}_4\text{N}^+$) comme montré au tableau 3.20. Ces résultats sont comparables au Nafion[®] non-modifié, ce qui suggère que les réactions de modifications sont bloquées partiellement par la présence de contre-ions, plus volumineux que le proton. Ceci démontre que dans ce cas, le diamètre des pores a moins d'influence sur le taux de fuite en Zn^{2+} , contrairement au taux de fuite en méthanol.

CHAPITRE IV

CONCLUSION

Quelque soit les conditions expérimentales et les modifications chimiques de la membrane de Nafion[®], il ne semble pas possible d'obtenir un taux de fuite en méthanol faible et une conductivité ionique élevée. Il faut faire des compromis. Les deux phénomènes de transport se situant dans la zone ionique et hydrophile de la membrane de Nafion[®], la modification chimique de cette zone par la formation d'un lien covalent entre le groupement sulfonate et l'espèce greffée a une influence majeure. Ceci a été prouvé par la spectroscopie du photoélectron-X.

Lorsque la modification chimique est effectuée dans le toluène avec la N,N-diméthyléthylènediamine, les taux de fuite en méthanol sont très bas, jusqu'à atteindre une diminution d'un facteur 100. Toutefois, les conductivités ioniques sont insatisfaisantes, montrant une diminution de 158,3 mS/cm jusqu'à 0,0021 mS/cm, ce qui est trop faible pour une utilisation future dans le secteur des piles à combustible au méthanol. En électrodialyse, le taux de fuite en Zn^{2+} diminue de 6,47 % jusqu'à 0,55 % pour les conditions expérimentales les plus extrêmes, mais le potentiel observé augmente de façon très importante. La formation d'un lien covalent S-N, la baisse du nombre de groupements sulfonates libres, l'encombrement stérique créé par l'espèce greffée, l'augmentation du ratio zone hydrophobe/zone hydrophile et la rétraction de l'électrolyte polymère dans le toluène (sur le plan x-y) sont autant de facteurs pouvant expliquer ces évolutions.

L'utilisation d'autres solvants organiques, comme l'acétonitrile et le diméthylformamide, montre peu d'intérêt car les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec la membrane de Nafion[®] non-modifiée, que cela soit pour le taux de fuite en

méthanol ($2,00 \times 10^{-3}$ mmole/s·cm²), la conductivité ionique (100 mS/cm) ou le taux de fuite en Zn²⁺ (6%). La composition atomique de ces électrolytes polymères modifiés, obtenus par spectroscopie du photoélectron-X et par analyse élémentaire, démontrent que les modifications chimiques sont très faibles.

L'utilisation de l'isoamylamine comme agent d'amination montre des taux de fuite en méthanol et des conductivités ioniques plus faibles qu'avec la N,N-diméthyléthylènediamine. Ceci limite l'utilisation de ces membranes dans les piles à combustible. Pour seulement 1 heure de chlorosulfonation, le taux de fuite en méthanol diminue de $2,46 \times 10^{-3}$ mmole/s·cm² à $9,23 \times 10^{-6}$ mmole/s·cm² et la conductivité ionique de 158,3 mS/cm à 0,0017 mS/cm. Ces faibles valeurs sont dues à la fois aux faibles capacités d'échange ionique, à l'augmentation de l'encombrement stérique, à la rétraction de l'électrolyte polymère sur lui-même et à la plus grande hydrophobicité de l'espèce greffée.

Les sels de conditionnement ne semblent pas influencer les résultats d'électrodialyse, tandis que l'utilisation du Et₄NCl montre des taux de fuite en méthanol plus élevés, quelque soit le solvant de modification utilisé. L'hydrophobicité et la taille du sel, le blocage des réactions chimiques sur les groupements sulfonates et le gonflement de l'électrolyte polymère, associés à l'utilisation de différents solvants, permettent de modifier la perméabilité, la capacité d'échange ionique et les phénomènes de transport de charge et de masse dans la membrane échangeuse de cations.

La modification chimique avec l'acide sulfanilique montre les meilleurs résultats avec un facteur de performance optimal de 5,3 pour la membrane de Nafion[®] (chlorosulfonation de 15 minutes). Le taux de fuite en méthanol est réduit d'un facteur de 10 (à $2,24 \times 10^{-4}$ mmole/s·cm²) tandis que la conductivité ionique ne diminue que d'un facteur de 2 (à 76,5 mS/cm). Ces membranes échangeuses de cations modifiées ne présentent pas une augmentation significative de la perméabilité contrairement aux modifications chimiques avec la N,N-diméthyléthylènediamine. Les données expérimentales indiquent une modification chimique limitée due à l'encombrement stérique accrue des pores par les noyaux aromatiques de l'agent d'amination et au fait qu'une partie des groupements

sulfonates originaux deviennent progressivement inaccessibles. Il y a probablement une compensation de ces groupements originaux par les nouveaux groupements sulfonates de l'agent d'amination. Des attractions/répulsions électrostatiques internes influencent probablement également les résultats obtenus.

Il serait intéressant d'effectuer les modifications chimiques avec des amines greffées ayant différentes hydrophobicités, tailles et nombres de groupements sulfonates afin de vérifier leurs influences sur le taux de fuite en méthanol et en situation d'électrodialyse mais aussi pour corroborer les hypothèses mentionnées dans ce travail. Il serait également intéressant d'effectuer une caractérisation des membranes de Nafion[®] intermédiaires (chlorosulfonation seulement) afin de mieux comprendre l'effet du solvant et d'estimer l'ampleur et l'importance de l'amination. L'utilisation de la membrane de Nafion 112[®], pour les modifications chimiques et pour certaines caractérisations comme le FTIR-ATR, serait intéressante. Le FTIR-ATR pourrait confirmer la présence d'un pont sulfonamide car la membrane de Nafion 112[®] est trois fois plus mince que la membrane de Nafion 117[®]. Cette membrane pourrait, par son épaisseur réduite, donner des résultats intéressants en électrodialyse. Une caractérisation plus poussée de la coupe de la membrane serait également intéressante. La détermination de la prise de solvant des membranes pourrait fournir de plus amples informations à propos de la chlorosulfonation dans les différents solvants utilisés.

BIBLIOGRAPHIE

- Almeida, S.H. et Y. Kawano, *J. Therm. Anal. Cal.*, **58**, 569 (1999).
- Barragan, V.M. et A. Heinzl, *J. Power Sources*, **104**, 66 (2002).
- Belfort, G., *Synthetic Membrane Processes, Fundamentals and Water Applications*, Academic Press Inc., 1984, Chap 1.
- Blomen, J.M.J. et M.N. Mugerwa, *Fuel Cells Systems*, Plenum, 1993, Chap. 1 et 2.
- Breau, L., *Notes du cours Chimie bio-organique*, CHI-2323, Université du Québec à Montréal, Automne 2001.
- Chamoulaud, G. et D. Bélanger, *Langmuir*, **20**, 4989 (2004).
- Chamoulaud, G. et D. Bélanger, *J. Colloid Interface Sci.*, **281**, 179 (2005).
- Chen, T-Y. et J. Leddy, *Langmuir*, **16**, 2866 (2000).
- Choi, W.C., J.D. Kim et S.I. Woo, *J. Power Sources*, **96**, 411 (2001).
- Cruickshank, J. et K. Scott, *J. Power Sources*, **70**, 40 (1998).
- Davis, T.A., J.D. Genders et D. Pletcher, *A First Course in Ion Permeable Membranes*, Electrochemical Company, 1997, Chap. 1, 2 et 5.
- Deng, Q., C.A. Wilkie, R.B. Moore et K.A. Mauritz, *Polymer*, **39**, 5961 (1998).
- Dillon, R., S. Srinivasan, A.S. Arico et V. Antonucci, *J. Power Sources*, **127**, 112 (2004).
- Dodelet, J-P., *Notes du cours Piles à combustible*, NRG-98-02, Institut National de Recherche Scientifique, Hiver 2004.
- Doyle, M. et G. Rajendran, *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Manchester U.K., 2003, volume 3, partie 3, chapitre 30.
- Falk, M., *Can. J. Chem.*, **58**, 1496 (1980).
- Feldheim, D.L., D.R. Lawson et C.R. Martin, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **31**, 953 (1993).
- Gasteiger, H.A., N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12020 (1993).
- Gebel, G., P. Aldebert et M. Pineri, *Polymer*, **34**, 333 (1993).

- Gierke T.D. et W.Y. Hsu, *In Perfluorinated Ionomer Membranes*, A. Eisenberg, H.L. Yeager Eds., ACS Symposium Series No 180 ; American Chemical Society : Washington, DC, 1982 ; Chapitre 13, p. 283.
- Gil, M., X. Ji, X. Li, H. Na, J.E. Hampsey et Y. Lu, *J. Membr. Sci.*, **234**, 75 (2004).
- Gruger, A., A. Régis, T. Schmatko et P. Colomban, *Vib. Spectrosc.*, **26**, 215 (2001).
- Gurau, B. et E.S. Smotkin, *J. Power Sources*, **112**, 339 (2002).
- Haubolt, H-G., Th. Vad, H. Jungbluth et P. Hiller, *Electrochim. Acta*, **46**, 1559 (2003).
- Heitner-Wirguin, C., *J. Membr. Sci.*, **120**, 1 (1996).
- Hickner, M.A., H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla et J.E. McGrath, *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
- Hsu, W.Y., et T.D. Gierke, *J. Membr. Sci.*, **13**, 307 (1983).
- Huang, C., K.S. Tan, J. Lin et K.L. Tan, *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 80 (2003).
- Jung, D.H., S.Y. Cho, D.H. Peck, D.R. Shin et J.S. Kim, *J. Power Sources*, **118**, 205 (2003).
- Kim, Y.S., *J. Membr. Sci.*, **243**, 317 (2004).
- Kordesch, K. et G. Simader, *Fuel Cells and their Applications*, VCH, 1996, Chap. 1 et 2.
- Korngold, E., *Synthetic Membrane Processes, Fundamentals and Water Applications*, Academic Press Inc., 1984, Chap. 6.
- Lamy, C., J-M. Léger et S. Srinivasan, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Publishers, 2001, volume 34, Chap. 3.
- Larminie, J. et A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, deuxième édition, John Wiley & Sons, 2003, chapitre 6.
- Liang, Z., W. Chen, J. Liu, S. Wang, Z. Zhou, W. Li, G. Sun et Q. Xin, *J. Membr. Sci.*, **233**, 39 (2004).
- Ling J. et O. Savadogo, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1604 (2004).
- Lowry, S.R. et K.A. Mauritz, *J. Am. Chem.*, **102**, 4665 (1980).
- Ludvigsson, M., J. Lindgren et J. Tegenfeldt, *Electrochim. Acta*, **45**, 2267 (2000).
- Mauritz, Kenneth A. et R.B. Moore, *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004).
- Meier, F., J. Kerres et G. Eigenberger, *J. Membr. Sci.*, **241**, 137 (2004).
- Munichandraiah, N., K. McGrath, G.K. Surya Prakash, R. Anisfeld et G. A. Olah, *J. Power Sources*, **117**, 98 (2003).
- Mukoma, P., B.R. Jooste et H.C.M. Vosloo, *J. Power Sources*, **136**, 16 (2004).

- Neergat, M., K. A. Friedrich et U. Stimming, *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley et Sons, volume 4, 2003, chapitre 63.
- Palomo J. et P.N. Pintauro, *J. Membr. Sci.*, **215**, 103 (2003).
- Pivovar, B.S., Y. Wang et E.L. Cusseler, *J. Memb. Sci.*, **154**, 155 (1999).
- Ralph, T.R., et M.P. Hogarth, *Platinum Metals Rev.*, **46**, 146 (2002).
- Ramya, K. et K.S. Dhathathreyan, *J. Electroanal. Chem.*, **542**, 109 (2003).
- Ravikumar, M.K. et A.K. Shukla, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2601 (1996).
- Rongzhong, J. et D. Chu, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A69 (2004).
- Samms, S.R., S. Wasumus et R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1233 (1996).
- Schrenk, M.J., R.E. Villigam, N.J. Torrence, S.J. Brancato et S.D. Minteer, *J. Membr. Sci.*, **205**, 3 (2002).
- Si, Y., J-C. Lin, H.R. Kunz et J.M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A463 (2004).
- Silva, R.F., M. De Francesco et A. Pozio, *J. Power Sources*, **134**, 18 (2004).
- Slade, S., S.A. Campbell, T.R. Ralph et F.C. Walsh, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1556 (2002).
- Smith, J.L., R.G. Herman, C.R. Terenna, M.R. Galler et K. Klier, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 39 (2004).
- Susac, D., M. Kono, K.C. Wong et K.A.R. Michell, *Appl. Surf. Sci.*, **174**, 43 (2001).
- Swaminathan, P., P.F. Disley et H.E. Assender, *J. Membr. Sci.*, **234**, 131 (2004).
- Tan, S., A. Laforgue et D. Bélanger, *Langmuir*, **19**, 744 (2003).
- Tiwari, S.K., S.K. Nema et Y.K. Agarwal, *Thermochim. Acta*, **317**, 175 (1998).
- Tricoli, V., *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3798 (1998).
- Tricoli, V., N. Carreta et M. Bartolozzi, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1286 (2000).
- Vollhardt, K.P.C. et N.E. Schore, *Traité de chimie organique*, DeBoeck Université, troisième édition, 1999, chap. 21.
- Yamaguchi, T., F. Miyata et S. Nakao, *J. Membr. Sci.*, **214**, 283 (2003).
- Yeo R.S. et H.L. Yeager, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Publishers, 2001, volume 16, Chap. 6.
- Zawodzinski, T.A., M. Neemen, L.O. Sillerud et S. Gottesfeld, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1040 (1991).

www.ec.gc.ca/NOPP/DOCS/rpt/1mm9/1mm9-f.pdf.

<http://membres.lycos.fr/nico911/alcool/metox.html>

[www.membrane.uns.edu.au/imstec03/content/papers/GLC/imstec229.pdf.com]

[www. Utcfuelcells.com](http://www.Utcfuelcells.com) (consulté le 15 mars 2005).

Annexe

Tableau 3.21

Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des membranes de Nafion® selon différentes conditions de modification chimique

	$t_{\text{chloro.}}$ (h)	$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{amin.}}$ (%)	\bar{E} (μm)	$T_{\text{hyd.}}$ (%)	CEI			σ_i (mS/cm)	TF_{Zn} (%)	TF_{MeOH} (mmol/s cm^2)
						pH = 7 AA	pH = 4				
Nafion® non-modifié hydraté	-	-	-	202	33,1	0,91	0,91	0,95	158,3	6,47	$2,46 \times 10^{-3}$
ACN	3	24	20	223	20,8	0,80	0,80	0,86	121,8	5,99	$1,99 \times 10^{-3}$
	6	24	20	222	20,1	0,82	0,81	0,86	117,4	6,01	$1,97 \times 10^{-3}$
	9	24	20	216	19,5	0,80	0,79	0,85	111,5	6,03	$2,13 \times 10^{-3}$
	24	24	20	225	19,7	0,80	0,79	0,84	112,9	5,94	$1,93 \times 10^{-3}$
DMF	3	18	10	276	40,9	0,92	0,91	0,92	219,7	5,75	$2,11 \times 10^{-3}$
DMF/ACN	3	18	10	235	25,4	0,91	0,92	0,95	181,9	5,68	$1,94 \times 10^{-3}$
DMF/Tol.	3	18	10	215	22,9	0,90	0,89	0,91	163,5	5,68	$1,71 \times 10^{-3}$
ACN	3	18	10	225	19,3	0,89	0,86	0,92	84,0	5,66	$1,56 \times 10^{-3}$
ACN/Tol.	3	18	10	221	17,1	0,74	0,77	0,76	78,1	5,97	$1,54 \times 10^{-3}$
Toluène	3	18	10	Impossible à déterminer	17,2	0,49	0,52	0,46	3,1	4,84	$9,58 \times 10^{-5}$
Toluène	0,25	24	20	220	14,8	0,74	0,73	0,77	32,7	6,25	$2,43 \times 10^{-3}$
	0,5	24	20	237	14,2	0,59	0,58	0,57	8,2	4,23	$4,95 \times 10^{-4}$
	1	24	20	250	13,2	0,58	0,56	0,60	3,4	3,79	$9,58 \times 10^{-5}$
	3	24	20	255	14,2	0,53	0,53	0,52	1,5	3,36	$5,91 \times 10^{-5}$
	6	24	20	236	15,5	0,46	0,47	0,44	2,0	1,51	$2,49 \times 10^{-5}$
	9	24	20	289	13,7	0,37	0,36	0,39	0,1	0,55	$3,43 \times 10^{-5}$
	24	24	20	281	17,7	0,13	0,12	0,14	0,0021	1,63	$2,74 \times 10^{-5}$
ACN	3	18	30	224	17,4	0,93	0,91	0,90	93,1	5,76	$2,74 \times 10^{-3}$
Toluène	3	18	30	248	13,1	0,52	0,51	0,53	13,4	3,92	$1,19 \times 10^{-4}$

Tableau 3.22

Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des membranes de Nafion® modifiées avec la N,N-diméthyléthylènediamine, l'isoamylamine ou l'acide sulfanilique

		$t_{\text{chloro.}}$ (h)	$t_{\text{amin.}}$ (h)	$C_{\text{amin.}}$ (%)	A	É (μm)	$T_{\text{hyd.}}$ (%)	CEI pH = 7 pH = 4 AA			σ_i (mS/cm)	TF_{Zn} (%)	TF_{MeOH} (mmole/s cm^2)
Nafion®		-	-	-	-	202	33,1	0,91	0,91	0,95	158,3	6,47	$2,46 \times 10^{-3}$
Toluène		0,25	24	20	I	220	13,1	0,58	0,59	0,60	7,1	-	$2,75 \times 10^{-4}$
		0,5	24	20		275	14,2	0,27	0,27	0,26	0,0061	-	$1,01 \times 10^{-4}$
		1	24	20		274	14,7	0,26	0,25	0,21	0,0017	-	$9,23 \times 10^{-6}$
Toluène		0,25	24	20	Ac.	215	21,0	0,85	0,85	0,84	76,5	6,25	$2,24 \times 10^{-4}$
		1	24	20		236	23,0	0,74	0,75	0,75	38,1	5,75	$3,29 \times 10^{-4}$
Tol.	N	3	18	10	N	214	78,0	0,64	0,66	0,67	22,3	6,47	$4,23 \times 10^{-4}$
	E	3	18	10		212	17,8	0,74	0,78	0,73	53,1	6,43	$1,15 \times 10^{-3}$
AC	N	3	18	10	N	209	19,3	0,87	0,88	0,92	145,0	6,44	$6,17 \times 10^{-4}$
N	E	3	18	10		219	51,3	0,82	0,83	0,87	76,9	6,47	$1,41 \times 10^{-3}$

N.B. Chlorosulfonation avec 20 % v/v chlorure de thionyle. Sel de conditionnement. N = NaCl ou E = $\text{Et}_4\text{NCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. $t_{\text{chloro.}}$ = temps de chlorosulfonation, $t_{\text{amin.}}$ = temps d'amination, $C_{\text{amin.}}$ = concentration de l'agent d'amination, $T_{\text{hyd.}}$ = taux d'hydratation, CEI = capacité d'échange ionique, AA = absorption atomique, σ_i = conductivité ionique, TF_{Zn} = taux de fuite en zinc, TF_{MeOH} = taux de fuite au méthanol, ACN = acétonitrile, DMF = diméthylformamide et tol. = toluène, * = amination effectuée dans le diméthylsulfoxyde, É = épaisseur, A = agent d'amination, I = isoamylamine, Ac. = acide sulfanilique et N = N,N-diméthyléthylènediamine.